



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Gislaine Bezerra Pinto Ferreira

Estudo da sinterização de eletrólito sólido de céria dopada com gadolínia

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli

Natal

2012

GISLÂINE BEZERRA PINTO FERREIRA

Estudo da sinterização de eletrólito sólido de céria dopada com gadolínia

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli

NATAL

2012

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Ferreira, Gislaine Bezerra Pinto.

Estudo da sinterização de eletrólito sólido de céria dopada com gadolína /
Gislaine Bezerra Pinto Ferreira. – Natal, RN, 2012.

106 f. : il.

Orientador : Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento.

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de
Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais.

1. Célula a combustível de óxido sólido – Tese. 2. Eletrólito a base de céria –
Tese. 3. Sinterização em dois passos - Tese. I. Nascimento, Rubens Maribondo do.
II. Martinelli, Antonio Eduardo. III. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU 621.352.6

ATA Nº 111/2012 DA REALIZAÇÃO DA DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DA ALUNA **Gislaine Bezerra Pinto Ferreira** DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

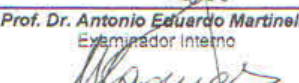
Aos dezenove dias do mês de dezembro de dois mil e doze, às oito horas e trinta minutos, na sala de aulas do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), realizou-se a Defesa de Tese de Doutorado intitulada "Sinterização em dois passos de eletrólitos de cêria dopada com gadolínia para células a combustível de óxido sólido" da doutoranda Gislaine Bezerra Pinto Ferreira, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), tendo como Orientador o Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento. A Banca Examinadora foi composta pelos Professores Drs: Rubens Maribondo do Nascimento (Orientador e Presidente da Banca) - UFRN; Antonio Eduardo Martinelli (Examinador Interno) - UFRN; Uilame Umbelino Gomes (Examinador Interno) - UFRN; Elialdo Chibério da Silva (Examinador Externo) - UFRN e Elcio Correia de Souza Tavares (Examinador Externo) - UNP. Inicialmente, o Orientador expôs aos presentes o roteiro formal da Defesa de Tese de Doutorado e, em seguida, deu início aos trabalhos da Banca, passando a palavra à candidata, para que desse início a apresentação de seu trabalho, marcando o tempo médio de cinquenta minutos para a devida explanação. Concluída a exposição da candidata, o Presidente passou a palavra aos examinadores, que deram início ao exame oral. Terminada a arguição oral, o Presidente da Banca solicitou aos presentes e à doutoranda que se retirassem do recinto para que a Banca proferisse o julgamento. O orientador solicitou o retorno da candidata e em seguida foi comunicado que a aluna Gislaine Bezerra Pinto Ferreira foi APROVADA na Defesa de Tese de Doutorado de acordo com as normas vigentes na UFRN. A versão final da Tese deverá ser entregue ao PPGCEM, no prazo de 60 dias; contendo as modificações sugeridas pela banca examinadora. Conforme o Artigo 43, §2º da Resolução nº 072/2004 - CONSEPE, o candidato não terá o título se não cumprir as exigências acima. Nada mais tendo sido tratado, a ata da sessão pública de Defesa de Tese foi assinada pelos membros da banca examinadora e pelo candidato ao título.



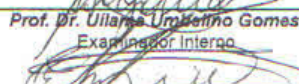
Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento
Orientador e Presidente da Banca



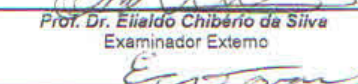
Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli
Examinador Interno



Prof. Dr. Uilame Umbelino Gomes
Examinador Interno



Prof. Dr. Elialdo Chibério da Silva
Examinador Externo



Prof. Dr. Elcio Correia de Souza Tavares
Examinador Externo



Gislaine Bezerra Pinto Ferreira
Candidata

NATAL - RN

2012

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu forças e sabedoria para vencer obstáculos e superar as dificuldades encontradas durante o desenvolvimento deste trabalho.

A minha família pelos incentivos e atenção que me deram em todos os momentos.

Aos Professores Dr. Rubens Maribondo do Nascimento e PhD. Antonio Eduardo Martiinelli, pelo apoio, orientação, sugestões e valiosas contribuições durante a execução deste trabalho.

Ao meu esposo, Prof. Dr. José Ferreira da Silva Júnior, pelo apoio, incentivo, paciência e sugestões dadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos, Prof. Dr. Ing. Georg Grathwohl, Prof. Dr. Ing. Kuroschi Rezwan, e a Dra. rer. nat. Michaela Wilhelm e aos demais colegas do laboratório Advanced Ceramics (Universidade de Bremen – Alemanha), que me receberam, apoiaram, incentivaram e ajudaram durante um ano de desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Aloisio Nelmo Klein (UFSC), coordenador do projeto PROBRAL, um dos quais devo a experiência da vivência, trabalho e aprendizado na Alemanha.

Ao Prof. Dr. Fábio Coral Fonseca (IPEN/USP) e a todos do IPEN que viabilizaram a caracterização elétrica deste trabalho.

Aos Doutores engenheiros Daniel Macedo de Araújo e Beatriz Cella, por todas as formas de apoio dadas para a execução deste trabalho.

Aos colegas dos laboratórios da UFRN (Laboratório de Materiais – LEM, Laboratório de Materiais Cerâmicos e Materiais Especiais – LMCME e Laboratório de Propriedade Físicas e Materiais Cerâmico – LaPFiMC).

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte através do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais por permitir a realização deste trabalho.

Ao Programa de Recursos Humanos da ANP, pelo apoio financeiro oferecido.

A todos aqueles que de forma direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

*“Você nunca sabe que resultados virão da sua ação.
Mas se você não fizer nada, não existirão resultados.”*

Mahatma Gandhi

RESUMO

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica por uma reação direta. As células a combustíveis de óxido sólidos (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC) operam em temperaturas entre 900 e 1000°C, com eletrólitos de cerâmica. Atualmente o material mais utilizado é a zircônia estabilizada com ítria, no entanto a alta temperatura de operação pode causar problemas de instabilidade e incompatibilidade de materiais, degradação térmica e alto custo dos materiais periféricos. Com a intenção de minimizar esses problemas, são realizadas pesquisas para desenvolver células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC) que operam na faixa de temperatura de 600 a 800°C, utilizando céria dopada com gadolínia como um dos mais promissores materiais para eletrólitos de IT-SOFC devido à alta condutividade iônica e uma boa compatibilidade com os eletrodos. Formas de inibir o crescimento do grão durante a sinterização para melhorar as propriedades dos eletrólitos são investigadas. Para tal, é utilizada a técnica de sinterização em dois passos (two-step sintering - TSS), que consiste em submeter a amostra a dois estágios de temperatura. O primeiro estágio visa atingir a densidade crítica para dar início ao processo de sinterização. Em seguida a amostra é submetida a um segundo estágio de temperatura capaz de dar continuidade à sinterização sem que haja acelerado crescimento de grão, até sua total densificação. O principal objetivo deste trabalho foi produzir eletrólitos de céria dopada com gadolínia pelo processo de sinterização em dois passos. Neste contexto foram produzidas amostras a partir de pós micrométricos e nanométricos através de duas rotas de sinterização em dois passos. Foram obtidas amostras com elevada densidade relativa, superior a 90%. Os tamanhos médios de grãos obtidos estão na faixa de 0,37 μm a 0,51 μm . Foram obtidas amostras com condutividade iônica total de $1,8 \times 10^{-2}$ S.cm e energia de ativação de 0,76 eV. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, foi possível obter amostras de céria dopada com gadolínia através da técnica de sinterização em dois passos, utilizando rotas modificadas com características e propriedades necessárias para serem aplicadas como eletrólitos de células a combustível de óxido sólido.

Palavra-chave: célula a combustível de óxido sólido, eletrólito a base de céria, sinterização em dois passos.

ABSTRACT

Fuel cells are electrochemical devices that convert chemical energy in electrical energy by a reaction directly. The solid oxide fuel cell (SOFC) works in temperature between 900°C up to 1000°C, Nowadays the most material for ceramic electrolytes is yttria stabilized zirconium. However, the high operation temperature can produce problems as instability and incompatibility of materials, thermal degradation and high cost of the surround materials. These problems can be reduced with the development of intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) that works at temperature range of 600°C to 800°C. Ceria doped gadolinium is one of the most promising materials for electrolytes IT-SOFC due high ionic conductivity and good compatibility with electrodes. The inhibition of grain growth has been investigated during the sintering to improve properties of electrolytes. Two-step sintering (TSS) is an interesting technical to inhibit this grain growth and consist at submit the sample at two stages of temperature. The first one stage aims to achieve the critical density in the initiating the sintering process, then the sample is submitted at the second stage where the temperature sufficient to continue the sintering without accelerate grain growth until to reach total densification. The goal of this work is to produce electrolytes of ceria doped gadolinium by two-step sintering. In this context were produced samples from micrometric and nanometric powders by two routes of two-step sintering. The samples were obtained with elevate relative density, higher than 90% using low energy that some works at the same area. The average grain size are at the range 0,37 μm up to 0,51 μm . The overall ionic conductivity is $1,8 \times 10^{-2}$ S.cm and the activation energy is 0,76 eV. Results shown that is possible to obtain ceria-doped gadolinium samples by two-step sintering technique using modified routes with characteristics and properties necessary to apply as electrolytes of solid oxide fuel cell.

Key- words: Solid oxide fuel cell, electrolyte ceria based, two-step sintering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1:	Exemplos de aplicações de células a combustíveis em dispositivos portáteis e em meios de transporte.....	19
Figura 2.2.:	Estrutura básica de uma célula a combustível. Fonte: KHOLWAD, 2005.....	20
Figura 2.3:	Curva típica de voltagem-densidade de corrente de uma SOFC. Fonte: Adaptado de KHOLWAD, 2005.....	21
Figura 2.4:	Os diferentes tipos de células a combustível e suas respectivas reações. Fonte: BRIAN, HEINZEL, 2001.....	22
Figura 2.5:	Esquema representativo das reações químicas e fluxo de elétrons em uma célula a combustível de óxido sólido Fonte: STÖVER, D.; FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH.....	25
Figura 2.6:	Esquema representativo das configurações das células SOFCs. Fonte: Adaptado de NGUYEN, 2004.....	26
Figura 2.7:	Esquema representativo de uma célula a combustível com design planar. Fonte: CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001.....	29
Figura 2.8:	Esquema representativo dos dois tipos de células com projeto tubular Fonte: CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001....	30
Figura 2.9:	Estrutura fluorita de óxidos sólidos. Fonte: GOODENOUGH, 2000.....	33
Figura 2.10:	Modelo de estrutura cristalina da solução sólida céria-gadolínia Fonte: ROCHA, 2001.....	34
Figura 2.11:	Condutividade iônica da céria em função do raio catiônico do aditivo. Fonte: MUCCILLO, 2008.....	35
Figura 2.12:	Representação esquemática do modelo das camadas de tijolos (Brick Layer Model - BLM) (a) Uma BLM unitária representativa. (b) separação dos componentes interior do grão e contorno de grão. (c) circuito equivalente. (L	

	representa o tamanho de grão aparente, somado ao tamanho do interior do grão, D . E b é a largura do contorno de grão).	39
	Fonte: Adaptado de HWANG, MCLACHLAN, MASON, 1999...	
Figura 2.13:	Representação esquemática de um sólido policristalino idealizado no qual a dimensão dos grãos é L^3 estão separadas pelos contornos de grão com largura $2b$. Fonte: TULLER, 2000.....	40
Figura 2.14:	Representação esquemática de um material policristalino (a) e circuitos elétrico equivalentes (b-d) Fonte: BELOUSOV, 2007.....	41
Figura 2.15:	Esquema do diagrama de impedância idealizado contendo três semicírculos Fonte: GROSSO, 2012.....	45
Figura 2.16:	Comparação microestrutural entre a sinterização convencional (a) e a sinterização em dois passos (b). Fonte: MAZAHERI, et al, 2008.....	53
Figura 2.17:	Representação esquemática dos estágios de sinterização (a) partículas soltas de pó, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário, (d) estágio final. Fonte: GOMES, 1995.....	54
Figura 2.18:	Representação esquemática do transporte de massa durante a sinterização no estado sólido. Fonte: Adaptado de GOMES, 1995.....	55
Figura 3.1:	Fluxograma do procedimento experimental.....	60
Figura 3.2:	Esquemas representativos das duas formas de sinterização em dois passos propostas neste trabalho.....	62
Figura 3.3:	Esquema representativo das rotas 1 e 2.....	63
Figura 4.1:	Padrão de difração de raios X do pó GDC RHD micrométrico..	65
Figura 4.2:	Padrão de difração de raios X dos pós GDC nanométrico FCM.....	65
Figura 4.3:	Micrografia do pó inicial com tamanho de partícula micrométrico – RHD.....	67

Figura 4.4:	Micrografia do pó inicial com tamanho de partícula nanométrico – FCM.....	68
Figura 4.5:	EDS do pó FCM.....	69
Figura 4.6:	Curva de dilatométrica dos pós RHD e FCM.....	70
Figura 4.7:	Micrografia da superfície polida da amostra RHD da rota 1.....	72
Figura 4.8:	Micrografia da superfície polida da amostra RHD na rota 2.....	72
Figura 4.9:	Micrografia da superfície polida da amostra FCM na rota 1	73
Figura 4.10:	Micrografia da superfície polida da amostra FCM na rota 2.....	74
Figura 4.11:	Micrografia da superfície de fratura da amostra RHD na rota 1	75
Figura 4.12:	Micrografia da superfície de fratura da amostra RHD na rota 2	76
Figura 4.13:	Micrografia da superfície de fratura da amostra FCM na rota 1	77
Figura 4.14:	Micrografia da superfície de fratura da amostra FCM na rota 2	77
Figura 4.15:	Espectro de impedância da amostra RHD_1 medida a 275 °C	81
Figura 4.16:	Espectro de impedância da amostra FCM_1 medida a 275 °C	81
Figura 4.17:	Espectro de impedância da amostra RHD obtidas em 225 °C	82
Figura 4.18:	Espectro de impedância da amostra RHD obtidas em 275 °C	82
Figura 4.19:	Espectro de impedância da amostra RHD obtidas em 325 °C	82
Figura 4.20:	Espectro de impedância da amostra RHD obtidas em 400 °C	83
Figura 4.21:	Espectro de impedância da amostra RHD obtidas em 600 °C	84
Figura 4.22:	Espectro de impedância da amostra FCM obtidas em 225 °C	85
Figura 4.23:	Espectro de impedância da amostra FCM obtidas em 275 °C	85
Figura 4.24:	Espectro de impedância da amostra FCM obtidas em 325 °C	86
Figura 4.25:	Espectro de impedância da amostra FCM obtidas em 400 °C	86
Figura 4.26:	Espectro de impedância da amostra FCM obtidas em 600 °C	87
Figura 4.27:	Espectro de impedância da amostra RHD e FCM sinterizadas na rota 2 a 275°C.....	88
Figura 4.28:	Gráfico de Arrhenius da condutividade total.....	91
Figura 4.29:	Gráfico de Arrhenius da condutividade total em baixa temperatura 275 °C a 550 °C.....	92

Figura 4.30: Gráfico de Arrhenius da condutividade total em alta temperatura 600 °C a 700 °C.....	93
Figura 4.31: Gráfico de Arrhenius para o grão para as amostras RHD em baixas temperaturas.....	93
Figura 4.32: Gráfico de Arrhenius para o grão para as amostras FCM em baixas temperaturas.....	94
Figura 4.33: Gráfico de Arrhenius do contorno de grão para as amostras RHD em baixas temperaturas.....	94
Figura 4.34: Gráfico de Arrhenius do contorno de grão para as amostras FCM em baixas temperaturas.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Materiais usados em eletrólitos de células a combustíveis, composição e limitações nas aplicações.....	31
Tabela 2.2: Mecanismos de transporte de difusão (adaptado: GOMES, 1995).....	56
Tabela 3.1: Características dos materiais de partida.....	61
Tabela 4.1: Resultados da densidade relativa e do tamanho médio de grão para cada material sinterizado nas rotas de TSS modificadas.....	78
Tabela 4.2: Valores da condutividade de grão e condutividade do contorno de grão nas temperaturas de 275 °C, 325 °C e 350 °C e comparação com literatura.....	89
Tabela 4.3: Valores da condutividade de total na temperatura de 600°C e comparação com literatura.....	90
Tabela 4.4: Valores da energia de ativação do grão, do contorno de grão e total, calculados de 275 °C a 700°C.....	96

LISTA DE ABREVIATURAS

SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell* (Célula a combustível de óxido sólido)

IT-SOFC – *Intermediate temperature – solid oxide fuel cell* (Célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária)

TSS – *Two step sintering* (Sinterização em dois passos)

AFC – *Alkaline Fuel Cell* (Célula a combustível alcalina)

PEMFC – *Polymer Electrolyte Fuel Cell* (Célula a combustível de eletrólito polimérico)

DMFC – *Direct Methanol Fuel cell* (Célula a combustível de metanol direto)

PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cell* (Célula a combustível de ácido fosfórico)

MCFC - *Molten Carbonate Fuel Cell* (Célula a combustível de carbonato fundido)

RHD – *Rhodia*

FCM – *Fuel Cell Materials*

YSZ – *Yttria-stabilized zirconia*

ZEI – Zircônia estabilizada com ítria

GDC – *Gadolinium-doped ceria*

CGO – Céria dopada com gadolínio

LSM – Magnetita de estrôncio dopado com lantânio

LAMOX - β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

DRX – Difração de Raios X

MEV – Microscópio eletrônico de Varredura

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	14
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Células a combustível.....	18
2.1.1. Tipos de células a combustível.....	21
2.1.2. Célula a combustível de óxido sólido.....	24
2.1.3. Eletrólitos de SOFC	28
2.1.4. Eletrólitos de Céria dopada com gadolína	31
2.1.5. Fatores microestruturais que influenciam nas propriedades elétricas de óxidos condutores iônicos.....	36
2.2. Espectroscopia de Impedância.....	43
2.3. Sinterização	47
2.3.1. Estágios de sinterização	54
2.3.2. Sinterização em dois passos (Two-step sintering).....	56
CAPÍTULO 3: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	60
3.1. Rotas de Sinterização.....	61
3.2. Caracterização do Material de Partida.....	63
3.3. Caracterização das amostras sinterizadas	64
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1. Difração de raios X	65
4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	67
4.3. Análise dilatométrica.....	69
4.4. Microscopia eletrônica de varredura.....	71
4.5. Medidas de tamanho de grão e densidade.....	78
4.6. Espectroscopia de Impedância.....	80
4.6.1. Apresentação e análise dos espectros obtidos neste trabalho	80
4.6.2. Cálculo da condutividade elétrica e energia de ativação	88
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	97
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
REFERÊNCIAS.....	100

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A invenção de células a combustíveis como sistema de conversão de energia vem desde meados do século 19 e foi atribuída a Sir William Grove, porém, o princípio foi descoberto por Christian Friedrich Schönbein, Professor da Universidade de Basle, de 1829 a 1868, que fez contato com Sir Grove. As células combustíveis são uma das mais antigas tecnologias de conversão de energia elétrica conhecidas pelo homem (CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001). Teve pouco desenvolvimento durante o primeiro século, mas atualmente vem sendo bastante estudada, devido à necessidade de reduzir a dependência de combustíveis fósseis e diminuir a emissão de substâncias tóxicas na atmosfera. As demais fontes de produção de energia renovável (água, vento e sol) também têm sido desenvolvidas, porém não são suficientes para cobrir a demanda de energia elétrica, além de serem fontes sazonais de energia, ou seja, mudam de acordo com as variações climáticas.

Uma célula a combustível é composta pelo anodo, catodo, eletrólito e interconectores. Os tipos de materiais dos componentes, combustíveis usados e a temperatura de serviços, classificam as células a combustível. Existem as células a combustíveis alcalinas (AFC), célula a combustível de eletrólito polimérico (PEMFC), célula a combustível de metanol direto (DMFC), célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC), célula a combustível de carbonato fundido (MCFC) e célula a combustível de óxido sólido (SOFC) (CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001).

As SOFCs têm sido desenvolvidas para uma vasta área de aplicações, como aplicações portáteis, pequenos sistemas de energia (unidades de energia auxiliar de automóveis e residências), também podem ser empregadas como sistemas híbridos de pressurização em turbinas a gás, entre outras (CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001).

As células a combustível de óxido sólido apresentam altos valores de produção de energia (100-250KW). Para o máximo desempenho destas células, é necessário que o eletrólito esteja livre de porosidade (alta densidade), seja suficientemente fino para minimizar as perdas ôhmicas e que possua alta condutividade iônica e mínima condutividade elétrica. Neste contexto, os materiais e

os processos de fabricação para a obtenção das células a combustível de óxido sólido que possuam as características necessárias vêm sendo objeto de estudos.

Dentre as classes de células a combustível, a de óxido sólido (SOFC – Célula a combustível de óxido sólido) é uma das mais conhecidas e se caracteriza por possuir todos os componentes no estado sólido, trabalhar em temperaturas elevadas, entre 600 a 1000°C e possuir uma boa eficiência. Por outro lado, existem alguns problemas causados pela alta temperatura de operação, como, incompatibilidade e instabilidade dos materiais, degradação térmica e alto custo de suas propriedades. Com a intenção de minimizar esses problemas, foram desenvolvidas as IT-SOFCs (célula combustível de óxido sólido de temperatura intermediária), células que tem a temperatura crítica de operação reduzida, funcionando numa faixa de temperatura de 600 a 800°C e com condutividade iônica tão boa quanto a da zircônia estabilizada com ítria (CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001; ROCHA, MUCCILLO, 2001; ZHENG, et al, 2009).

A céria dopada com gadolínia tem sido considerada como um dos mais promissores materiais para eletrólito de IT-SOFC devido a sua alta condutividade iônica e boa compatibilidade com os eletrodos. Por outro lado, é difícil sinterizar cerâmicas a base de céria abaixo de 1500°C (TIANSHU, et al, 2001). Além disso, acima desta temperatura o óxido de céria sofre redução (passa do estado de valência Ce^{4+} para o Ce^{3+}), o que pode produzir microtrincas, causar condutividade eletrônica e comprometer o funcionamento da célula. Desta forma, se faz necessário sinterizar as cerâmicas a base de céria em temperaturas mais baixas.

O interesse em sintetizar e sinterizar cerâmicas nanocristalinas tem aumentado devido às significativas melhoras que ocorrem nestes materiais, pois a diminuição do tamanho de grão numa escala menor que 10 nm forma cerâmicas nanoestruturadas com propriedades elétricas, térmicas, óticas e mecânicas superiores, além de aumentar a sinterabilidade a temperaturas mais baixas que com os grãos na escala micrométrica (MAZAHERI, ZAHEDI, HEJAZI, 2008), (MAZAHERI et al, 2007). Além disso, o aumento da concentração dos defeitos pontuais aumenta a condutividade dos materiais (MEHRER, 2007).

A fim de obter uma boa densificação em temperaturas mais baixas que 1500°C nas cerâmicas a base céria, é usada a técnica de sinterização em dois passos (two-step sintering). Dentro deste contexto, para a produção de eletrólitos de

células a combustível de óxido sólido, é muito importante sintetizar materiais nanocristalinos e mantê-los com estrutura refinada após a sinterização. Para tal são usados perfis de sinterização que incluem a combinação otimizada de picos e patamares de temperaturas de sinterização, produzindo materiais nanoestruturados com alta densificação em temperaturas razoavelmente baixas, devido as diferentes cinéticas de densificação e conseqüente crescimento de grão (LAPA, et al. 2009). Este processo evita o crescimento acelerado do grão no estágio final de sinterização devido à diferença de cinética entre a difusão no contorno de grão e a migração do contorno de grão (KLEINLOGEL, GAUCKLER, 2000). De forma geral, o uso da sinterização em dois passos tradicional tem sido eficiente em inibir o crescimento de grão de amostras de zircônia estabilizada com ítria (MAZAHARI, et al 2007) e de céria dopada com gadolínia (LAPA, et al, 2009).

Vários trabalhos (FERGUS, 2006; KLEINLOGEL, GAUCKLER, 2000; FUENTES, BAKER, 2009; FUENTES, BAKER, 2008) realizados aplicando esta técnica em diferentes materiais mostram que o resfriamento feito da temperatura T1 para T2 é realizado rápido e dentro do forno, além disso, os tempos de isoterma usados na temperatura T2 geralmente são longos. LAPA, et al, 2009, aplicou TSS em amostras a base de céria a partir de pós nanométricos, com isoterma T2 de 10h, obteve amostras com tamanhos de grãos na escala sub-micrométrica e densidade relativa de aproximadamente 92%. CHEN, WANG, 2000, também usaram diferentes perfis de TSS para sinterizar amostras de zircônia estabilizada com ítria, aqui a isoterma T2 usada foi de 20h, amostras foram obtidas com tamanho de grão em torno de 60nm. Segundo WRIGHT, YEOMANS, 2008, diferentes perfis de TSS usados para sinterizar zircônia estabilizada com ítria (YSZ) com isoterma T2 de 10h, foram obtidas amostras com tamanhos de grão variando de 0,6 µm a 9,6 µm e densidade relativa entre 79% e 97%. Outro estudo realizado por HESABI, et al, 2008 com alumina, através de TSS com isotermas variando de 15h até 64 horas, obtiveram amostras com tamanho médio de grão 0,31 µm a 1,1µm e densidades relativas variando de 90% a 98%.

Nos trabalhos citados acima, os prolongados tempos de isoterma (10h até 64h) levam a um tempo total de sinterização elevado e alto consumo de energia.

Com o objetivo de determinar novas formas de sinterização em dois passos, são propostos perfis modificados de sinterização, a partir dos quais são produzidas

amostras que possuam as propriedades necessárias para serem aplicadas como eletrólitos de células a combustíveis de óxidos sólidos.

Os perfis modificados têm como principal diferença, criar uma isoterma em T1 e diminuir o tempo de isoterma T2. Com esse procedimento foi possível obter altos valores de densidade relativa (superiores a 90% da densidade teórica), bem como evitar o acelerado crescimento de grão que ocorre no estágio final da sinterização.

Este trabalho tem como objetivo principal sinterizar eletrólitos de céria dopado com gadolínia pelo processo de sinterização em dois passos com rotas de sinterizações modificadas, obtendo amostras com características e propriedades compatíveis a aplicação em células a combustível de óxido sólido.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Caracterizar os pós de céria dopada com gadolínia (CGO) com diferentes tamanhos de partícula, através das técnicas DRX e MEV;
- Compactar e sinterizar as amostras de CGO através do processo de sinterização em dois passos modificadas.
- Caracterização elétrica e microestrutural dos componentes da SOFC.
- Realizar medidas de tamanho de grão, densidade e condutividade iônica.
- Avaliar a influência das isotermas em cada rota de TSS.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Células a combustível

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos onde a energia livre da reação química é convertida em energia elétrica por uma reação direta (CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING; 2001).

As células a combustíveis tem atraído atenção nos últimos anos devido o seu grande potencial em gerar energia e serem aplicadas em dispositivos estacionários, portáteis e meios de transporte, além da necessidade ambiental de sustentabilidade em busca fontes de energias renováveis. Alguns exemplos de aplicações de células a combustíveis são mostradas nas regiões em destaque na figura 2.1. Algumas vantagens das células quando comparadas as baterias convencionais são de oferecerem maior densidade de energia, tamanhos menores, são mais leves e apresentam maiores tempos de vida, por isso existe um aumento no número de aplicações onde existe a necessidade de poucos Watts, como, celulares, lap-tops e outros dispositivos eletrônicos portáteis (ORMEROD, 2003).

A estrutura básica de uma célula a combustível é apresentada na figura 2.2, as células a combustível possuem uma estrutura similar: a célula consiste de dois eletrodos separados por um eletrólito, conectados por um circuito externo. Os eletrodos são expostos a um fluxo de gás ou um líquido. Os eletrodos têm que ser permeáveis ao gás ou a líquido, ou seja, devem possuir uma estrutura porosa. A estrutura e a capacidade dos eletrodos para a difusão do gás são muito complexas e requer consideráveis otimizações para a aplicações práticas. Por outro lado, o eletrólito não deve possuir permeabilidade ao fluxo de gás, ou seja, deve apresentar uma estrutura livre de poros, densa.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 2.1: Exemplos de aplicações de células a combustíveis em dispositivos portáteis e em meios de transporte.



Célula de metanol para alimentar aparelhos portáteis



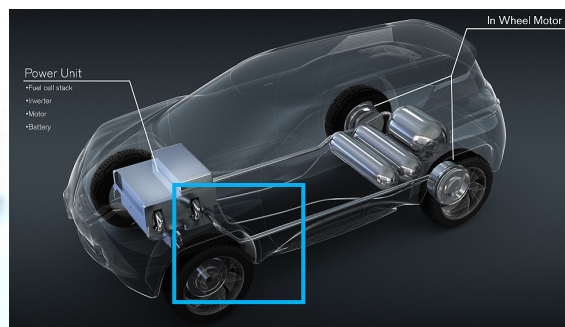
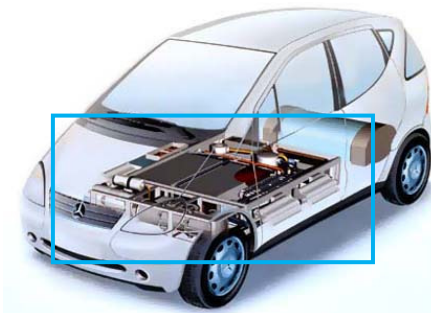
Protótipo de célula a combustível para alimentar câmeras fotográficas SLR com o dobro da autonomia das baterias tradicionais



Micro célula a combustível substituindo bateria de celular

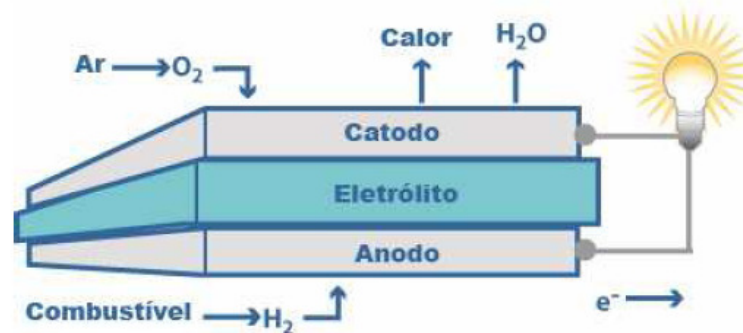


Carregador com célula a combustível para dispositivos portáteis



Protótipos de carros da Mercedes (Necar) e da Nissan (Terra) com célula a combustível de hidrogênio.

Figura 2.2: Estrutura básica de uma célula a combustível.

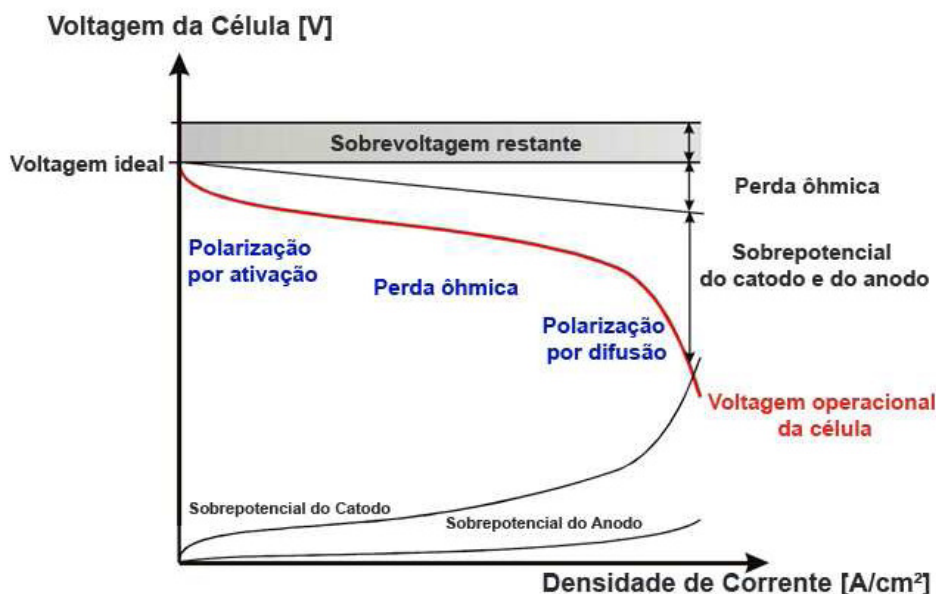


Fonte: KHOLWAD, 2005

A voltagem de operação de uma célula é sempre menor que o máximo teórico. Isto é resultado de perdas, que dependem de muitos fatores como densidade de corrente, temperatura, pressão, taxa de vazão do gás, combustão do gás e do material da célula. A diferença entre a voltagem de operação da célula e a voltagem reversível é referida como a polarização total, sobrevoltagem ou sobrepotencial.

A figura 2.3 representa a curva de tensão x densidade de corrente, que mostra os diferentes componentes de polarização e seus efeitos. Na verdade, nenhum destes efeitos pode ser eliminado, entretanto todos podem ser minimizados pela escolha apropriada de materiais, geometrias e condições de operação.

Figura 2.3: Curva típica de voltagem-densidade de corrente de uma SOFC.



Fonte: Adaptado de KHOLWAD, 2005

2.1.1. Tipos de células a combustível

Os diversos tipos de células a combustível são classificados a partir do eletrólito utilizado, assim cada tipo de célula possui características distintas quanto aos materiais empregados, temperatura de funcionamento, especificações de pureza dos reagentes e, conseqüentemente, características distintas quanto à eficiência, durabilidade e custo.

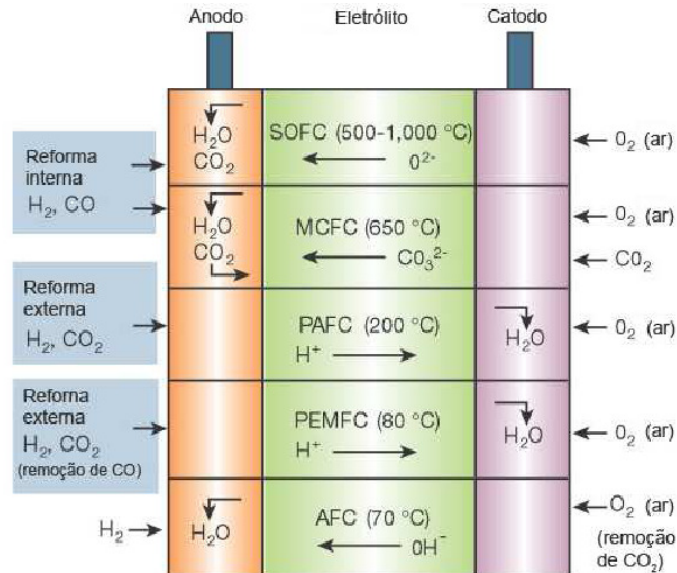
Dentre os tipos de células a combustível pode-se citar célula a combustível alcalina (AFC – Alkaline Fuel Cell), célula a combustível de membrana polimérica (PEMFC – Polymer Electrolyte Fuel Cell), célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell), célula a combustível carbonatos fundidos (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell) e célula a combustível óxidos sólidos (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell).

A figura 2.4 descreve as diferenças básicas entre os tipos de células a combustível, as quais estão nas reações que ocorrem no anodo e catodo bem como as temperaturas de operação das células para um ótimo desempenho.

Entre os diferentes tipos de CaC, a de óxido sólido (SOFC) tem atraído uma grande atenção devido à sua alta eficiência. Elas podem ser alimentadas com

combustíveis hidrocarbonetos para produzir eletricidade, com alta eficiência, sugerindo desenvolvimentos futuros para aplicações estacionárias e portáteis.

Figura 2.4: Os diferentes tipos de células a combustível e suas respectivas reações.



Fonte: BRIAN, HEINZEL, 2001

As principais características, propriedades e aplicações dos tipos de células são apresentadas a seguir de forma sucinta:

- Célula Combustível Alcalina: As AFC tem a vantagem de possuir a maior eficiência elétrica de todas as células a combustível, mas o seu trabalho é sustentado apenas com gases puros, o que é considerada a maior restrição em muitas aplicações. Geralmente são usados eletrólitos de KOH nas AFC's (em concentrações de 30 – 45% wt), tendo vantagem sobre as células ácidas, pois os eletrólitos alcalinos apresentam a cinética de redução do oxigênio mais rápida que nos eletrólitos ácidos, tornando as AFC sistemas mais atrativos em aplicações específicas.
- Célula a combustível de membrana polimérica: São células que funcionam a baixas temperaturas, geralmente operam entre 85 e 105°C. Funcionam realizando a troca de prótons através de uma membrana (eletrólito). Foram as primeiras a serem usadas no espaço como fonte de força auxiliar no

programa Gemini, também foram usadas para melhorar a qualidade da água de beber. O material da membrana era o PSS – Poliestireno Sulfonato, polímero que não possui estabilidade suficiente. Essa foi uma das maiores razões para a NASA optar por sistemas com células a combustível alcalinas em missões mais afastadas.

- Célula a combustível de ácido fosfórico: É até agora o mais avançado sistema desenvolvido para fins comerciais. São usadas principalmente em plantas de energia estacionária. Está sendo instalada no mundo inteiro centrais de energia a base de PAFCs, com saídas de energia variando de 5 ± 20 MW, são usadas para abastecer vilas, cidades e shoppings ou hospitais com eletricidade, aquecimento e água quente. As vantagens do PAFC são sua simples construção, estabilidade térmica, química e eletroquímica, além da baixa volatilidade do eletrólito, operam em temperaturas de 150-200°C. O início do uso das PAFC se deu com o objetivo de evitar a corrosão de alguns dos componentes das células.
- Célula a combustível carbonatos fundidos: O desenvolvimento das células a combustível de carbonato fundido teve início na metade do século 20. Apresenta como vantagem a possibilidade de permitir a reforma interna em alta temperatura de operação (600 a 700°C). Nestas temperaturas ocorre melhora na cinética da redução de oxigênio, eliminando a necessidade do uso de metais preciosos para catálise. O carbonato fundido (geralmente LiK ou LiNa carbonato) é estabilizado em uma matriz (LiAlO_2) que pode ser suportada em fibras de Al_2O_3 para melhorar a resistência mecânica. As células a combustível de carbonato fundido podem atingir eficiência elétrica acima de 50 ou 70% quando combinadas com outras células a combustível. Elas podem operar com diferentes combustíveis e não são propensas a contaminação ao CO ou CO_2 , como é o caso de células para baixas temperaturas.
- Célula a combustível óxidos sólidos: Nestas células são empregados materiais no estado sólido no eletrólitos. As SOFCs são sistemas gás-sólido,

deste modo não tem problemas com a administração de água, fluxo de camadas de catálise ou lenta cinética de redução do oxigênio. Por outro lado é difícil encontrar materiais apropriados que tenham as propriedades térmicas e estabilidade necessárias para a temperatura de operação. A reforma interna nas SOFCs ocorre no anodo. As células a combustível de óxido sólido tem sido usadas em projetos com estrutura tubular e planar. Devido a alta temperatura, há um elevado consumo de gases, para aumentar a eficiência elétrica é possível fazer uma combinação com outro sistema gerador de energia (ex: turbinas a gás).

2.1.2. Célula a combustível de óxido sólido

Uma SOFC é composta por um anodo, um catodo, um eletrólito e dois interconectores que estão organizados com uma estrutura sanduíche, onde o eletrólito sólido e denso é colocado entre os eletrodos porosos.

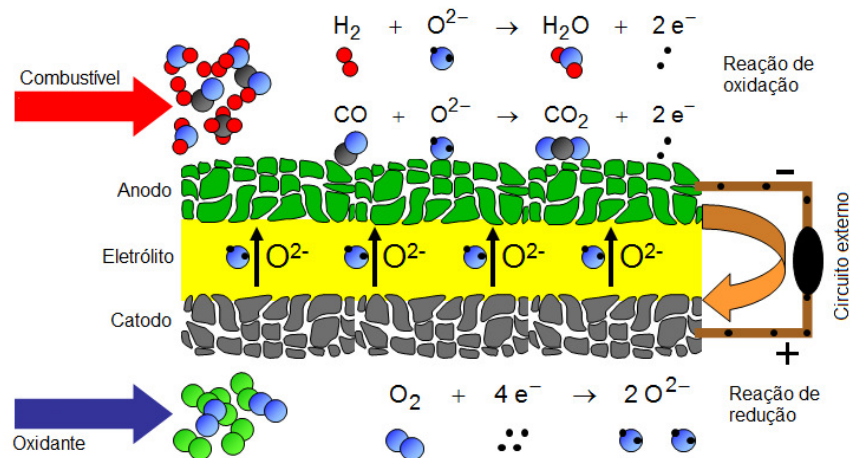
A célula a combustível de óxido sólido se diferencia dos outros tipos por ter catodo, eletrólito e anodo em material sólido cerâmico e tem atraído grande atenção devido a sua alta eficiência (MGUYEN, 2004). Os materiais cerâmicos reduzem a corrosão e eliminam os problemas no eletrólito, como a diminuição do processo de corrosão, que ocorre em outros tipos de células como as de membrana polimérica (MÜLLER et al, 2003).

A temperatura de operação para uma SOFC esta entre 600 e 1000°C, que é maior que em qualquer outro tipo de célula a combustível para atingir condutividade iônica suficiente no eletrólito. A alta temperatura são gerados gases, os quais são eliminados do sistema, sendo uma opção viável para o uso em aplicações com co-geração.

Na SOFC o combustível é alimentado no anodo, onde sofre uma reação de oxidação liberando elétrons para o circuito externo, o combustível oxidado vai para o cátodo e recebe os elétrons do circuito externo sofrendo uma reação de redução. O fluxo de elétrons no circuito externo do anodo para o catodo produz uma densidade de corrente elétrica. Em um empilhamento as SOFCs são conectadas em séria via um componente chamado interconector. O funcionamento de uma célula a

combustível, bem como suas equações de oxidação e redução estão representados na figura 2.5.

Figura 2.5: Esquema representativo das reações químicas e fluxo de elétrons em uma célula a combustível de óxido sólido



Fonte: STÖVER, D.; FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH

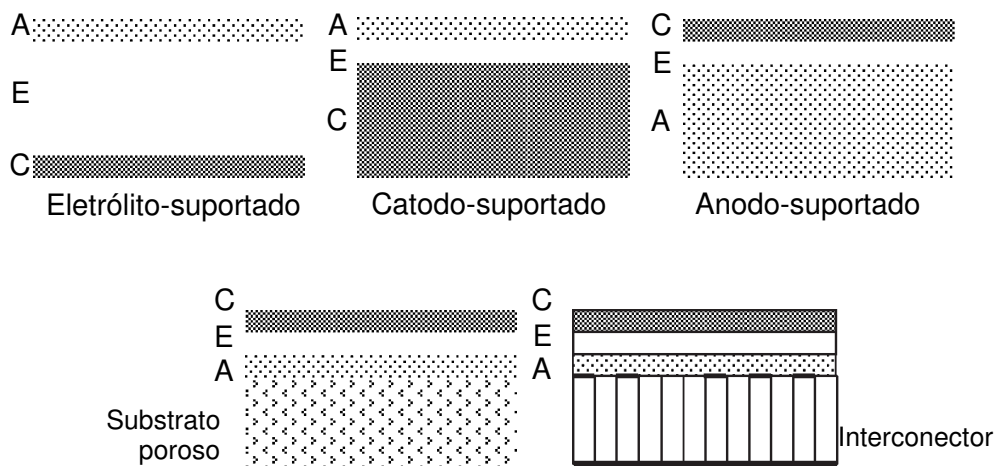
Os materiais mais usados em SOFCs devem atender a determinadas configurações específicas para garantir o bom funcionamento da célula, levando a um bom desempenho em conjunto. Os requisitos comuns aos materiais dos componentes das células são: estabilidade química e compatibilidade com os outros componentes das células, estabilidade microestrutural e de fases, valores próximos de coeficiente de expansão térmica entre os componentes da célula (estrutura laminada), os componentes da célula devem apresentar uma razoável resistência ao choque térmico na temperatura de operação, tenacidade e resistência mecânica, com baixa pressão de vapor para evitar perdas no material e com baixo custo. Atualmente os materiais mais utilizados na fabricação dos componentes da SOFC são zircônia estabilizada com ítria (YSZ) e céria dopada com gadolínia (CGO) para o eletrólito, magnetita de estrôncio dopado com lantânio (LSM) para o cátodo, níquel/YSZ para o anodo e cromita dopada com lantânio ou metais resistentes a altas temperaturas para os interconectores (NGUYEN, 2004) (ORMEROD, 2003).

Quanto ao eletrólito o principal requisito é que seja condutor iônico e isolante eletrônico. Sabe-se que a condutividade iônica é influenciada pela microestrutura e presença de impurezas. Quanto a microestrutura, o tamanho de grão e a porosidade

são os principais fatores que interferem na condutividade iônica, no entanto resultados contraditórios quanto a influencia do tamanho de grão na condutividade iônica tem sido encontrados para o sistema com céria dopada com gadolínio, onde leva-se em conta a composição química, processamento e espessura das amostras. Quanto a presença de impurezas, o SiO_2 é a mais encontrada, a qual durante a sinterização o Si acumula no contorno de grão, reagindo com o grão do material, formando uma fase vítrea, que fica dispersa nos contornos de grão, assim prejudicando a condutividade iônica no mesmo (LENKA, et al 2010), (KHAKPOUR, et al, 2012).

A configuração nas células simples pode ser classificada em duas categorias: alto-suportada e suportadas externamente. Na configuração alto-suportada um dos componentes da célula atua como suporte estrutural da célula, deste modo, as células podem ser classificadas em eletrólito suportado, anodo suportado ou catodo suportado. Na configuração suportada externamente, a célula está organizada na forma de finas camadas, suportadas no interconector ou no substrato poroso. As duas categorias são representadas esquematicamente na figura 2.6 (NGUYEN, 2004).

Figura 2.6: Esquema representativo das configurações das células SOFCs.

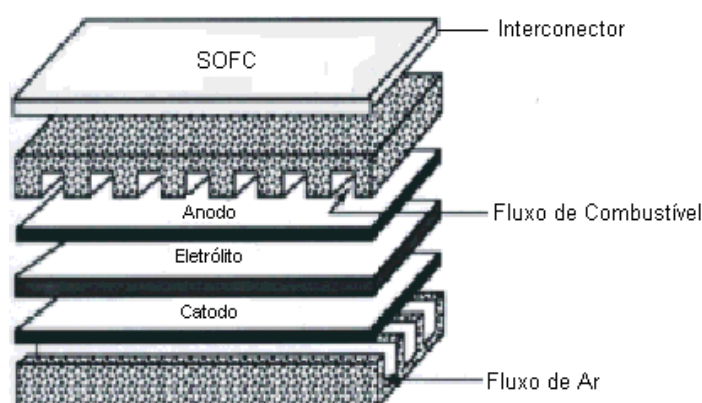


Fonte: Adaptado de NGUYEN, 2004

Com relação ao design das células, se destacam o planar e o tubular. O design planar, ilustrado esquematicamente na figura 2.7, é um dos mais estudados desde 1960, neste a célula simples é configurada em camadas horizontais que são

conectadas em série. As formas mais comuns das camadas são retangulares ou circulares. Apresenta um alto potencial e baixo custo. Neste conceito de empilhamento, o eletrodo é produzido por deposição no eletrólito sinterizado ou laminado no estado verde seguido de sinterização, bem como as camadas de interconectores são sinterizadas. São feitos de materiais cerâmicos ou ligas metálicas estáveis a altas temperaturas – são fabricadas individualmente e então empilhadas e seladas em alta temperatura. A configuração planar oferece densidade de potência de cerca de 1MW/m^3 , métodos de fabricação de baixo custo (técnicas de processamento convencionais de cerâmica verde) e controle de qualidade simplificado. Cada componente é fabricado separadamente, o que possibilita a inspeção antes da construção da pilha. O maior desafio é o desenvolvimento de materiais selantes e interconectores (BADWAL, FOGER, 1996).

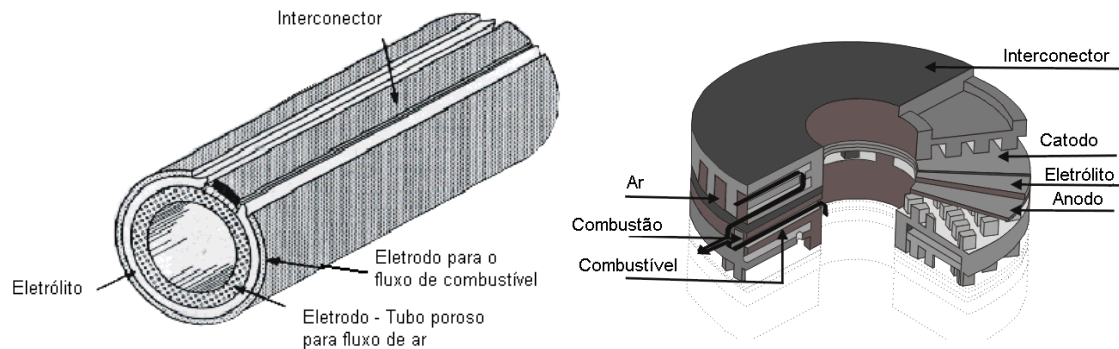
Figura 2.7: Esquema representativo de uma célula a combustível com design planar



Fonte: CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001

O design tubular possui uma estrutura de alta selagem, que melhora a estabilidade térmica e elimina a necessidade de selantes com boa resistência térmica. O design tubular pode ser dividido em dois sistemas: i- um onde o fluxo de gás é ao longo do eixo do tubo; ii- e outro onde o fluxo é perpendicular ao eixo. O primeiro consiste de uma célula combustível suportada no eletrodo, os tubos são extrudados e sinterizados. Os outros componentes da célula são finas camadas que são fabricadas por deposição de vapor eletroquímico, que produz um filme fino de gás com espessura uniforme. A figura 2.8 é uma representação esquemática dos dois tipos de células tubulares

Figura 2.8: Esquema representativo dos dois tipos de células com projeto tubular



Fonte: CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001

A tecnologia das SOFC tem sido desenvolvida para uma grande quantidade de aplicações em geração de energia. Tem sido considerados vários sistemas de SOFCs para produção de energia, como dispositivos portáteis (500W – carga de bateria), pequenos sistemas de energia (5KW – energia residencial ou unidades de energia auxiliar em automóveis), plantas distribuidoras de energia (100 – 500 KW). Além disso, as SOFCs também podem ser integradas a turbinas a gás (onde produzem alguns milhões de KW) e sistemas híbridos de pressurização (NGUYEN, 2004).

2.1.3. Eletrólitos de SOFC

Algumas características são necessárias aos componentes das células a combustíveis para que tenham um bom funcionamento, principalmente em altas temperaturas de operação, no caso das SOFCs, cerca de 1000°C.

Um eletrólito sólido é um condutor iônico e um isolante eletrônico. Eletrólitos sólidos são empregados em células eletroquímicas, nas quais os reagentes químicos nos dois eletrodos são gasosos ou líquidos. Eles desempenham três funções críticas: a) separar os reagentes, b) bloquear toda corrente eletrônica para que não flua internamente, sendo forçada a fluir em um circuito externo, e c) promover a condução de portadores de carga iônicos, fornecendo uma corrente iônica interna que deve balancear a corrente eletrônica do circuito externo (FLORIO, et al, 2004).

A condutividade nos eletrólitos sólidos para uso em células a combustível deve ser exclusivamente iônica, o portador de carga sendo um íon associado com o oxidante (O_2) ou com o combustível (H_2 , hidrocarbonetos, etc). Então a escolha se reduz geralmente a eletrólitos sólidos condutores de íons O^{2-} ou H^+ .

As propriedades que esses materiais devem necessariamente apresentar, de acordo com as considerações eletroquímicas e pela alta temperatura de operação, são:

- (I) Alta condutividade iônica (maior que $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$);
- (II) Baixo número de transferência de elétrons ($< 10^{-3}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$);
- (III) Estabilidade de fase desde a temperatura ambiente até aproximadamente $1100 \text{ }^\circ\text{C}$;
- (IV) Expansão térmica compatível com a dos demais componentes da célula;
- (V) Compatibilidade química com os materiais de eletrodos e de interconexão, e com o oxigênio e o material combustível;
- (VI) Impermeabilidade a gases;
- (VII) Mecanicamente resistente, com resistência à fratura maior que 400MPa à temperatura ambiente.

A estes requisitos tecnológicos deve-se somar o requisito econômico, ou seja, os custos dos materiais de partida e de fabricação devem ser moderados.

A alta eficiência do eletrólito de uma célula a combustível requer, além das propriedades gerais citadas acima, condutividade iônica suficiente ($>0,05 \text{ S.cm}^{-1}$) na temperatura de operação e permanecer como condutora de íons em atmosferas oxidantes e redutoras, boa estabilidade, compatibilidade química e térmica, impermeabilidade pela reação dos gases, alta resistência, dureza e densidade, fácil fabricação e baixo custo (HAN et al, 2007).

O eletrólito de óxido sólido deve ser denso, para evitar a passagem do gás através do eletrólito, além disso, deve possuir uma baixa espessura para minimizar perdas ôhmicas. O valor da condutividade iônica deve ser próximo da unidade e a condutividade elétrica deve ser próxima de zero. Por outro lado, os outros componentes da célula devem apresentar alta condutividade elétrica e interdifusão das espécies iônicas na temperatura de operação.

Em termos gerais, a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) é até o momento o eletrólito sólido mais desenvolvido para a fabricação de células a combustível de alta temperatura. A ZEI tem uma condutividade iônica adequada a temperaturas acima de 800 °C, desde que membranas finas (espessura menor que 20 µm) e densas possam ser fabricadas. Essas membranas devem ser livres de impurezas e com apropriada concentração do dopante (entre 8 e 10 mol%). A zircônia estabilizada é quimicamente inerte aos gases reagentes e à maioria dos materiais de eletrodos (NASCIMENTO, MOHALLEM, 2009)

Dentre as descobertas mais recentes de materiais cerâmicos condutores de íons oxigênio estão duas famílias conhecidas como: LAMOX e apatitas.

A família do LAMOX é derivada da estrutura cristalina cúbica do β -La₂Mo₂O₉ a temperaturas superiores a 580 °C. A transição de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ resulta no aumento de duas ordens de grandeza, aproximadamente, no valor da condutividade iônica. A estratégia adotada para estabilizar a fase de alta temperatura à temperatura ambiente é a substituição parcial tanto do La quanto do Mo. Uma limitação para aplicações práticas desta cerâmica é a redução do Mo, que pode ser diminuída pela substituição parcial do Mo por W. Entretanto, para fins de aplicação como eletrólito sólido em células a combustível são necessários estudos que demonstrem sua viabilidade.

Óxidos com a estrutura da apatita, tipicamente germanatos e silicatos de composição La_{10-x}Ge₆O_{26+y} e La_{10-x}Si₆O_{26+y} apresentam altos valores de condutividade iônica. Pode ser citada como exemplo a composição La₉SrGe₆O_{26,5} que a 950 °C apresenta condutividade 0,14 S.cm⁻¹. Em baixas temperaturas, esta composição também apresenta altos valores de condutividade iônica (superiores ao da ZEI). Entretanto, este tipo de cerâmica necessita de altas temperaturas de sinterização e, de forma análoga à família LAMOX, muitos estudos deverão ser feitos antes que possa ser viabilizada sua utilização em células a combustível.

A tabela 2.1 apresenta alguns materiais usados em eletrólitos de células a combustíveis, composição e limitações nas aplicações.

Muitos estudos têm sido feitos em outros materiais para substituir a zircônia estabilizada com ítria. Eletrólitos a base céria tem tido grande atenção, uma vez que os óxidos de céria possuem uma condutividade elétrica maior que a zircônia

estabilizada com ítria e são usadas a aproximadamente 800°C (HAYASHI, et al, 2000).

A partir da década de 90, foram estimulados os projetos de empilhamento de células a combustível de óxido sólido de menor dimensão. A temperatura de operação deveria ser reduzida o máximo possível, sem comprometer a cinética de reações de eletrodo e a resistência interna da célula. O desenvolvimento destes tipos de células a combustível de temperatura intermediária e de menor tamanho ganhou espaço entre diversos fabricantes, inclusive para aplicações em suprimento de energia elétrica para funções auxiliares, como por exemplo, em ar condicionado em veículos automotivos (FLORIO, et al, 2004).

Tabela 2.1: Materiais usados em eletrólitos de células a combustíveis, composição e limitações nas aplicações.

Material	Composição	Limitação
Zircônia estabilizada com ítria	$(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$	Condutividade iônica adequada apenas acima de 800°C;
Céria dopada com gadolína	$Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$	Pode desenvolver condutividade eletrônica em atmosfera redutora;
LAMOX	$\beta-La_2Mo_2O_9$	Redução do Mo; Necessidade de estudos que demonstrem sua viabilidade
Apatita	$La_{10-x}Ge_6O_{26+y}$ e $La_{10-x}Si_6O_{26+y}$	O material necessita de altas temperaturas de sinterização

2.1.4. Eletrólitos de Céria dopada com gadolína

As SOFCs convencionais usam eletrólitos de zircônia estabilizada com 8% mol de ítria que requerem uma alta temperatura de operação, de 800 a 1000°C. Este fato tem resultado em materiais de alto custo, além de provocar altas taxas de degradação física e química nos materiais. Então se tornou necessário desenvolver as IT-SOFCs, que são células combustíveis de óxido sólido de temperatura intermediária, esta trabalham de 600 a 800°C. Com o desenvolvimento destas

células espera-se que possam ser mais facilmente processadas e comercializadas (ZHENG, et al, 2009).

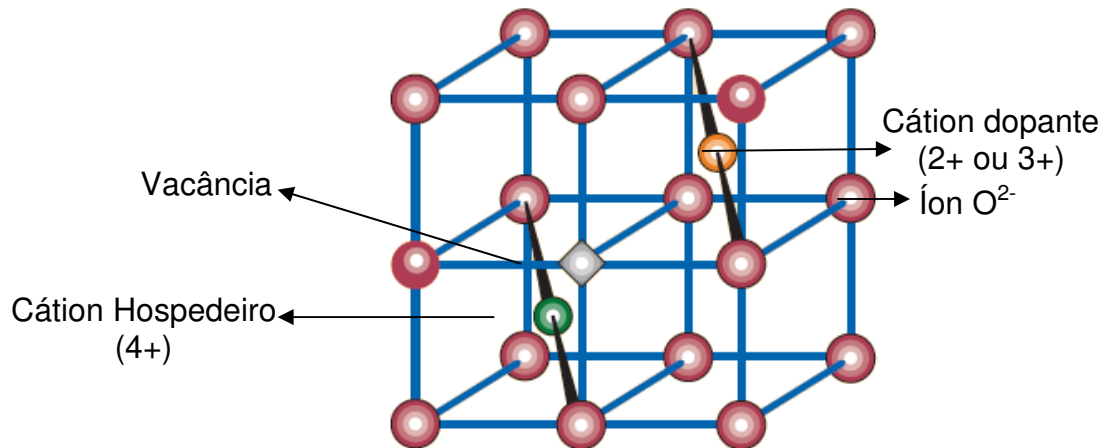
O óxido de céria (CeO_2) é um material que tem despertado grande interesse em estudos na área de síntese de eletrólitos. A céria possui alta condutividade iônica e boa compatibilidade com os eletrodos. Além disso, a temperatura ambiente possui estrutura cúbica de face centrada, do tipo fluorita. Neste caso, a adição de óxidos terras raras, solúveis na céria, tem a finalidade de alterar a sua condutividade elétrica, pois na céria nominalmente pura é condutora eletrônica e quando a céria contém aditivos passa a ser condutora iônica predominantemente (MUCCILLO, 2008).

Uma diferença entre a céria e a zircônia é que o átomo de cério pode assumir dois estados de valência, Ce^{4+} e Ce^{3+} , este último é a forma mais estável na estrutura cúbica tipo fluorita do que o Zr^{3+} , como consequência disto, é observado uma alta condutividade eletrônica na céria contendo aditivos em atmosferas de baixa pressão parcial de oxigênio ($p\text{O}_2$), além disso, a diferença entre os raios iônicos do Ce^{4+} ($r=0,097\text{nm}$) e do Ce^{3+} ($r=0,1140\text{nm}$) produz uma expansão volumétrica, durante o processo de redução da céria, causando instabilidade mecânica (MUCCILLO, 2008).

O movimento iônico nas soluções sólidas com estrutura fluorita, como aquelas à base de zircônia e céria, é caracterizado pela migração do íon oxigênio para uma posição vacante vizinha. Considerando as energias envolvidas durante a migração do íon oxigênio, a trajetória de menor energia acontece ao longo do vértice do cubo formado pelos sítios do oxigênio, como mostrado na figura 2.9 (MUCCILLO, 2008).

Os óxidos com estrutura fluorita tem alta condutividade iônica quando os cátions hospedeiros (como Ce^{4+} , Zr^{4+}) são substituídos pelo cátion de menor valência (como Gd^{3+} , Y^{3+}). A falta de carga é balanceada pela formação de vacância de oxigênio no íon óxido na sub-rede, resultando em uma impressionante condutividade iônica (GOODENOUGH, 2000), (MOGENSEN, et al, 2004).

Figura 2.9: Estrutura fluorita de óxidos sólidos.

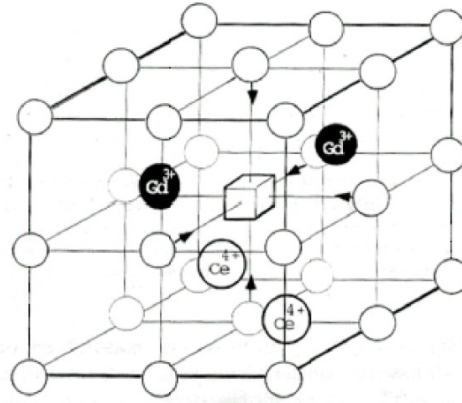


Fonte: GOODENOUGH, 2000

Com a dopagem da céria, os sítios de íons tetravalentes (+4) são substituídos por terras raras trivalentes (+3) produzindo vacâncias de oxigênio, para preservar a neutralidade elétrica. A concentração de vacâncias de íons O²⁻ é determinada pela concentração de dopantes. Quando cátions de valência menor que a valência do íon cério são introduzidos na sub-rede de Ce⁴⁺, a formação de vacâncias aniônicas é mais favorável que a formação de pares elétrons-buraco (ROCHA, MUCCILLO, 2001).

Os óxidos de terras raras utilizados como dopantes podem substituir os íons Ce⁴⁺ com a formação de vacâncias de oxigênio ou ocupar interstícios. O modelo da estrutura da solução sólida céria-gadolínia é apresentado na figura 2.10. Os círculos pequenos representam os íons oxigênio, os íons Gd³⁺ e Ce⁴⁺ ocupam o centro de oito pequenos cubos, de maneira alternada. O quadrado mostrado na posição de corpo centrado do cubo grande representa as vacâncias de oxigênio. O deslocamento de íons O²⁻ da posição ideal na estrutura fluorita é representado pelas setas.

Figura 2.10: Modelo de estrutura cristalina da solução sólida céria-gadolínia

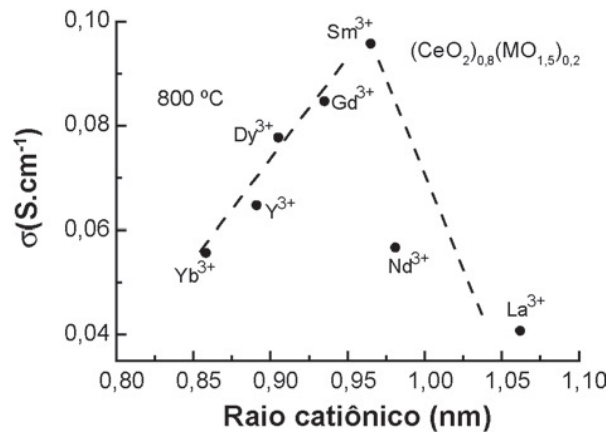


Fonte: ROCHA, 2001

Um fator importante em uma dopagem do óxido de céria com a finalidade de ser aplicado como eletrólito é que a condutividade iônica da céria dopada é muito dependente do raio iônico e da concentração do dopante. Alguns dopantes como samário e gadolínia mostram uma condutividade iônica máxima no óxido de céria. De acordo com a literatura (HIDEKO et al, 2000), a explicação do samário e do gadolínia apresentarem a maior condutividade iônica deve-se ao fato de possuírem tamanho de raio iônico “ótimo”, que não provoca nem a expansão e nem a contração dos parâmetros de rede da céria, o valor do raio ótimo do dopante é de aproximadamente 0,104 nm.

Resultados experimentais e cálculos teóricos mostram que a condutividade isotérmica da céria contendo aditivos está relacionada com o posicionamento das vacâncias aniônicas próximas aos cátions substituintes. Os resultados de simulação atomística revelaram que a maior interação entre os defeitos puntiformes ocorre por meio da deformação elástica produzida na rede cristalina da céria, devido a diferença nos raios iônicos do cátion do Ce^{4+} e dos cátions do aditivo. Essa hipótese é confirmada pelos resultados experimentais, onde os valores mais elevados de condutividade iônica na céria são obtidos para os cátions substituintes com raio catiônico mais próximo ao de Ce^{4+} , que são o Sm^{3+} e o Gd^{3+} (figura 2.11) (MUCCILLO, 2008).

Figura 2.11: Condutividade iônica da céria em função do raio catiônico do aditivo



Fonte: MUCCILLO, 2008

A condutividade iônica da céria resulta das vacâncias de oxigênio e dependem da concentração dos dopantes, esta deve obedecer ao limite de solubilidade, pois caso este limite seja ultrapassado tende a haver a formação de segunda fase resultando na redução da condutividade, geralmente a concentração crítica de dopante é em torno de 20% mol.

Alguns trabalhos têm apresentado dopagem (Sm) e co-dopagem (Mg) do óxido de céria, e os resultados mostraram um aumento significativo na condutividade iônica, além de sugerir uma redução considerável no custo de eletrólitos para IT-SOFC. (ZHENG, et al, 2009).

A céria necessita de temperaturas em torno de 1600°C para atingir alta densificação (> 95% da densidade teórica), atingindo valores de tamanho médio de grãos, em geral, variando entre 1 μm e 7 μm .

Com o advento dos materiais monofásicos, diversas tentativas foram feitas para sintetizar soluções sólidas a base de zircônia e céria que permitissem obter cerâmicas com tamanhos de grãos inferiores a 100nm, isto porque, com base nas melhorias obtidas nas propriedades óticas, mecânicas e magnéticas das cerâmicas nessa escala de tamanho, seria esperado que as propriedades elétricas fossem também otimizadas em relação aquelas de materiais com tamanhos de grão sub-micrométricos ou micrométricos, mas os resultados relatados mostram pouca influência do tamanho de grãos na condutividade elétrica total tanto em cerâmicas de zircônia como a base de céria (MUCCILLO, 2008).

2.1.5. Fatores microestruturais que influenciam nas propriedades elétricas de óxidos condutores iônicos

As propriedades elétricas de um material são influenciadas pelas características microestruturais presentes no mesmo. Nos eletrólitos de céria dopada com gadolínia, a condutividade iônica tem sido amplamente estudada e vem sendo observado que a mesma varia de acordo com fatores microestruturais, como composição, impurezas, presença de segunda fase, tamanho de grão, defeitos, microtrincas, entre outros (STEELE, 2000), (PUIN, ET AL, 2000), (MOLIN, GAZDA, JASINSKI, 2009).

Os defeitos são os principais responsáveis pela condutividade elétrica em eletrólitos sólidos. A formação de defeitos também pode ser devida a presença de impurezas aliovalentes e a sua concentração determinada pela composição de sólido e, geralmente, independe da temperatura.

O processo de condução iônica em um sólido é descrito, geralmente como a difusão dos portadores de cargas, esta difusão ocorre devido à presença de defeitos.

A condutividade elétrica de um sólido iônico é dada pela expressão vista na equação 1:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(\frac{H}{KT}\right) \quad \text{Eq. 1}$$

onde T é a temperatura absoluta, K é a constante de Boltzmann, H é a energia de ativação térmica para a condução e σ_0 é o termo pré-exponencial, os dois últimos termos levam em conta a mobilidade do portador de carga em uma determinada estrutura e o termo pré-exponencial considera a concentração de portadores de carga (FONSECA, 2001).

Esta expressão é válida para concentrações suficientemente baixas de defeitos puntiformes (regime diluído) para que não exista uma interação entre eles. Mesmo não sendo rigorosamente válida, esta expressão é adotada para as soluções à base de zircônia com altas concentrações de dopantes e, portanto, de defeitos; e de fato, não há atualmente um modelo teórico satisfatório capaz de descrever a

condutividade elétrica para sistemas com altas concentrações de defeitos (FONSECA, 2001).

Nos últimos anos, cerâmicas nanoestruturadas têm sido extensivamente investigadas devido o elevado número de contornos de grão ser capaz de melhorar significativamente as propriedades elétricas, magnéticas, mecânicas, ópticas e biomédicas quando comparadas com as propriedades dos materiais microestruturados. A melhoria nas propriedades elétricas em eletrólitos sólidos nanoestruturados é importante em aplicações, como sensores de gás, baterias de lítio, células a combustíveis de óxido sólido de temperatura intermediária, entre outras. No entanto, existe uma grande dificuldade em obter cerâmicas densas e nanoestruturadas em processos convencionais de sinterização (JO, MURALIDHARAN, KIM, 2008)

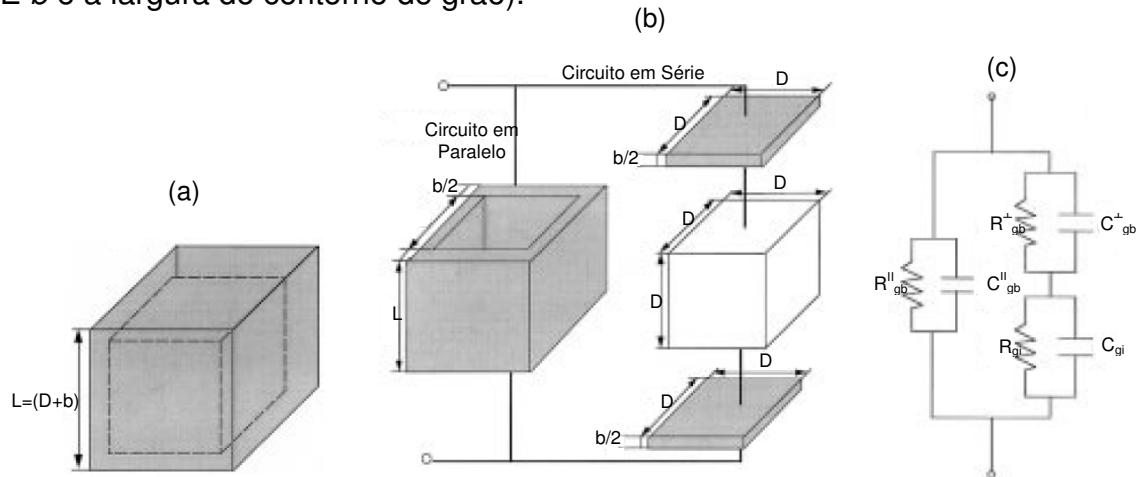
Cerâmicas policristalinas com tamanho de partícula nanométrica, podem exibir melhora na condução iônica devido ao transporte de íons ao longo do contorno de grão que existe em maior quantidade nesses materiais. Relacionando-se a condutividade iônica e microestrutura do material sabe-se que a difusão no contorno de grão é frequentemente maior que a difusão através do grão. Assim, difusão no contorno de grão é aumentada devido a alta porcentagem de deslocamento de átomos, os quais tencionam a rede cristalina. Além disso, existe um excesso de volume nos contornos de grãos adjacentes desalinhados. O aumento da difusão iônica nos contornos de grão pode ser explicado pela alta densidade de defeitos (promovendo o deslocamento de átomos) e a alta mobilidade dos átomos (interconectando o excesso de volume livre). No entanto, apenas a alta difusão nos contornos de grão é insuficiente para garantir a alta condutividade iônica no material. No caso de materiais policristalinos na escala micrométrica, a fração de área transversal de contorno de grão paralelo ao fluxo de corrente é muito pequena quando comparado com material policristalinos nanométricos (TULLER, 2000).

Por outro lado, alguns trabalhos (HUI, et al 2007, LAPA, 2008) mostram que os contornos de grão zircônia e a céria tem a menor concentração de transportadores de carga efetiva, resultando no contorno de grão com alta resistividade, diminuindo a condutividade (resistividade é o inverso da condutividade). Análises de impedância mostram que amostras de zircônia estabilizada com ítria

(YSZ) e céria dopada com gadolínia apresentam condutividade no contorno de grão menor que a condutividade do grão.

Para explicar o comportamento elétrico de cerâmica policristalinas (condutores iônicos e eletrônicos) foi criado o “modelo da camada de tijolos” (Brick Layer Model), a qual será tratada por BLM no decorrer deste trabalho. O modelo da camada de tijolos pode ser entendido com a ajuda da figura 2.12. Trata-se de um arranjo 3D de grão cúbicos, representando os “tijolos”, construído com camadas uniformes, sendo separados pelos contornos de grão, representando a argamassa. Um grão simples e as camadas de contornos de grão em seu entorno estão representados na figura 2.12(a), onde apenas a metade do contorno de grão pertence a cada grão. Quando a largura do contorno de grão é muito pequeno em comparação ao tamanho de grão ($\text{nm} \times \mu\text{m}$), a condutividade no contorno de grão (σ_{gb}) é muito menor que no interior do grão (σ_{gi}), como é frequentemente nas electrocerâmicas. Assim, o campo elétrico aplicado na direção vertical às contribuições paralelas ao contorno de grão (a parte paralela na figura 2.12(b)) podem ser negligenciadas. O transporte é dominado pelo caminho em série (camadas de contorno de grão superior e inferior e núcleo do grão), resultando em um circuito equivalente do tipo Bauerle consistindo de dois circuitos RC paralelos (resistor-capacitor) em rede, um para os grãos e um para os contornos de grãos, conectados em série.

Figura 2.12: Representação esquemática do modelo das camadas de tijolos (Brick Layer Model - BLM). (a) Uma BLM unitária representativa. (b) separação dos componentes interior do grão e contorno de grão. (c) circuito equivalente. (L representa o tamanho de grão aparente, somado ao tamanho do interior do grão, D . E b é a largura do contorno de grão).



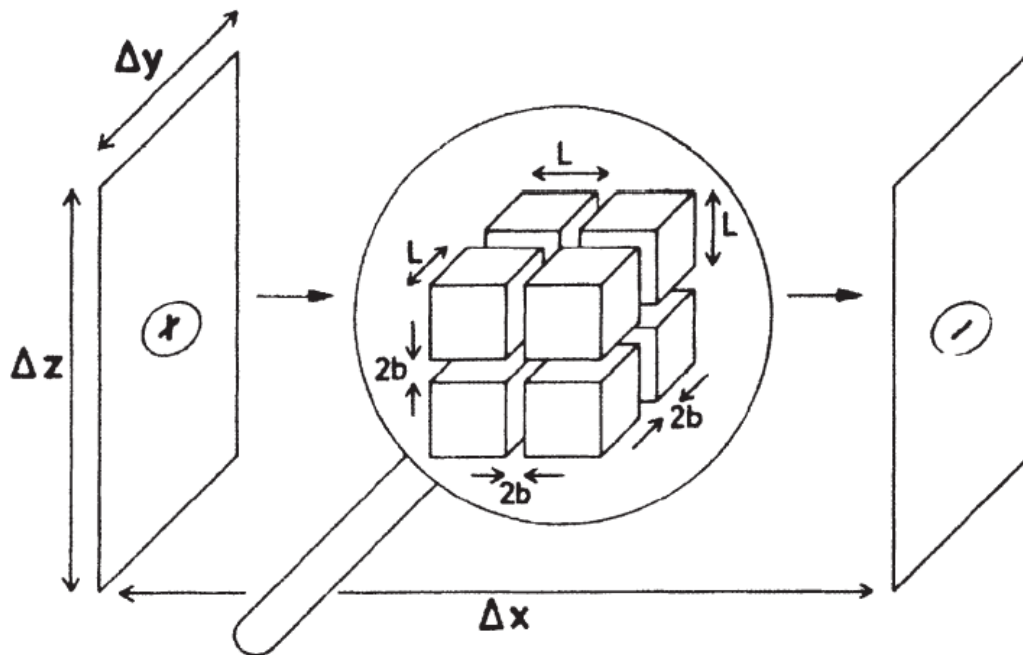
Fonte: Adaptado de HWANG, MCLACHLAN, MASON, 1999

O BLM funciona muito bem, quando é considerado que a condutividade no contorno de grão é muito menor que a condutividade no interior do grão ($\sigma_{gb} \ll \sigma_{gi}$). Quando a condutividade do contorno de grão torna-se significativamente maior que no interior do grão, faz-se necessário usar a contribuição dos contornos de grão em paralelo nos cálculos. Isso pode ocorrer em grãos microcristalinos quando a relação de condutividade, $\sigma_{gb} = \sigma_{gi}$, é grande o suficiente para compensar a menor fração de contorno de grão no material. Para simplificar a BLM a condução no contorno de grão paralelo contribui na condutividade iônica global do eletrólito sólido, que é chamada apenas de condutividade e as propriedades dielétricas não são consideradas. Se a razão σ_{gb}/σ_{gi} é pequena, é razoável esperar que o modelo simplificado do BLM falhe quando a largura do contorno de grão (b) não é tão desprezível quanto o tamanho de grão (L). A solução completa para o BLM deve ser considerada para o sucesso do comportamento do modelo dielétrico (HWANG, MCLACHLAN, MASON, 1999).

A situação idealizada da aplicação do BLM a um sólido composto de grãos e contornos de grãos está representada na figura 2.13, na qual grãos cúbicos com lado, " L ", são separados, em cada lado por um contorno de grão de largura " b ". Ignorando o efeito de bloqueio dos grãos que estão perpendiculares ao fluxo de corrente, a razão relativa de área transversal é dada pela equação 2:

$$\frac{A(\text{grãos})}{A(\text{contornos de grão})} = \frac{L}{4b} \quad \text{Eq. 2}$$

Figura 2.13: Representação esquemática de um sólido policristalino idealizado no qual a dimensão dos grãos é L^3 estão separadas pelos contornos de grão com largura $2b$



Fonte: TULLER, 2000

Assim para atingir a condutância necessária, a condutividade no contorno de grão (σ_{gb}) deve ser maior que a condutividade no grão (σ_b) pela equação 3:

$$\sigma_{gb} = \sigma_b \left(\frac{L}{4b} \right) \quad \text{Eq. 3}$$

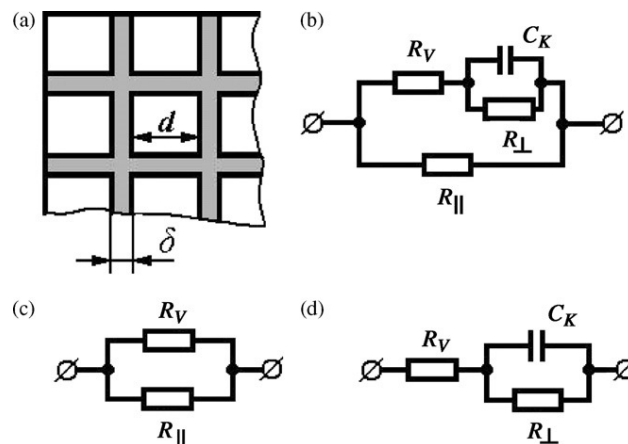
Analisando o efeito do tamanho de grão na condutividade iônica, é importante comentar o efeito relativo do contorno de grão paralelo e perpendicular ao fluxo de corrente.

A figura 2.14 mostra o esquema de um material policristalino, onde os grãos são representados pelos cubos com dimensão d e são separados de cada lado pelo contorno de grão (a largura do núcleo do contorno de grão é δ). Em casos gerais, o

circuito elétrico equivalente do material policristalino é apresentado na figura 2.14(b), onde R_V é a resistência dos grãos, R_{\parallel} e R_{\perp} são as resistências dos contornos de grão, direcionados paralelamente e perpendicularmente ao fluxo de corrente, e C_K é a capacitância do contato intergranular. Se a condutividade iônica no núcleo do contorno de grão, δ_s , é muito maior que a condutividade do grão, δ_v , pode-se ignorar a impedância do contorno de grão na direção perpendicular ao fluxo de corrente.

O circuito elétrico equivalente para este caso é apresentado na figura 2.14(c). No caso oposto é que se a condutividade iônica no grão é muito maior que no núcleo do contorno de grão, então não pode ser ignorada a condução no contorno de grão na direção paralela ao fluxo de corrente. O circuito elétrico equivalente para este caso é apresentado na figura 2.14(d). Assim, o primeiro caso (figura 2.14(c)), o contorno de grão pode servir como um “caminho de curto-circuito” para o transporte do íon.

Figura 2.14: Representação esquemática de um material policristalino (a) e circuitos elétrico equivalentes (b-d).



Fonte: BELOUSOV, 2007

A fase contorno de grão pode influenciar substancialmente nas propriedades de transporte do material. Porém, a relação linear não pode ser realizada próxima a pontos críticos. Existem dois extremos no comportamento dos materiais condutores iônicos/isolador. Em primeiro lugar, alguma fase em que a rede é altamente contínua condutora forma uma matriz condutora iônica, contribuindo para o aumento de condutividade iônica. Com o aumento adicional da fração de volume de segunda fase, a condutividade iônica da composição é aumentada. O segundo extremo é

onde partículas isolantes formam camadas contínuas ao redor dos grãos condutores iônicos e bloqueia todos os caminhos de condutividade. Com o aumento da fração de volume da segunda fase, a condutividade é drasticamente diminuída (BELOUSOV, 2007).

Uma explicação adicional para o aumento da condução no contorno de grão está relacionada com a formação de “região de cargas espaciais” nas regiões dos grãos adjacentes aos contornos. Este modelo foi desenvolvido para explicar a melhora da condutividade iônica em sistemas heterogêneos criados por dopagem. A região de cargas espaciais é formada próxima às interfaces no material iônico com o objetivo de compensar a presença de impurezas e defeitos, que segregam no grão e nos contornos de grão. Nos cristais iônicos, estão presentes os defeitos de Frenkel, nos quais um cátion deixa sua posição normal e se move para o interior de um sítio intersticial (CALLISTER, 2002), assim os íons metálicos são presos nos sítios intersticiais. As vacâncias metálicas são criadas na camada adjacente a interface (região de cargas espaciais). A concentração local de defeitos na região de cargas espaciais depende da diferença entre os potenciais elétrico local e do grão. O conceito básico é que os íons podem ficar presos no núcleo da interface. A existência de uma segunda fase com afinidade química para o movimento do íon é responsável pela captura de cargas (TULLER, 2000).

A mobilidade iônica depende de alguns fatores, sendo o mais importante o tamanho da barreira de potencial que o íon deve vencer para se mover de um sítio a outro adjacente. O modelo dos espaços de camadas de cargas assume que a mobilidade iônica na região de cargas espaciais não é significativamente diferente da mobilidade iônica no grão.

Os materiais policristalinos podem ser considerados sistemas heterogêneos, os quais consistem de grãos (volume) e contornos de grão (interfaces) sendo considerados como sendo fases. Para explicar a passagem de corrente elétrica através de uma estrutura heterogênea são consideradas características específicas pertinentes a fluxo de corrente nas duas fases do sistema (grão e contorno de grão), que estão dispostos com o arranjo de estruturas distribuídas na matriz (como podem ser classificados os materiais policristalinos), que é caracterizada quando uma das fases do compósito (não importa quão pequeno o volume que ocupa) está formando uma matriz contínua e a outra está distribuída na estrutura. No caso dos materiais

policristalinos os contornos de grão formam a matriz contínua e os grãos formam a fase distribuída. A condutividade efetiva das estruturas distribuídas depende da condutividade de cada fase (grãos e contornos de grãos) e de suas frações de volume. O aumento da difusão nos contornos de grão está relacionado a grande desordem no núcleo dos contornos de grãos, onde a alta porcentagem de deslocamento dos átomos com correspondente fortes ligações existem em excesso (KALININ, SHAO, BONNELL, 2005).

No núcleo do contorno de grão, a formação de defeitos iônicos e energia de migração podem ser reduzidas, então, a concentração de defeitos e sua mobilidade no contorno de grão são diminuídas, assim para que o transporte iônico seja melhorado no núcleo do contorno de grão são necessárias duas características, como a alta densidade de defeitos e a alta mobilidade dos átomos. Porém, o alto transporte iônico no núcleo do contorno de grão é insuficiente para assegurar o alto transporte iônico total do material, devido a área de seção transversal fracionada no contorno de grão ser muito menor em materiais policristalinos convencionais que em materiais nanoestruturados, onde a área de seção transversal fracionada é aumentada consideravelmente. Uma significativa fração de íons (aproximadamente 30%) se encontra no núcleo desordenado do contorno de grão e podem ser esperados para contribuir no aumento da condutividade iônica (BELOUSOV, 2007).

Um fator adicional para melhoria da condução no contorno de grão está relacionado com a formação e acúmulo de regiões de cargas espaciais. Em alguns sólidos a largura da região de cargas espaciais é aproximadamente 30 nm, assim, a largura efetiva de contorno de grão contribuindo para a melhoria da condutividade pode ser muitas vezes maior que o núcleo da largura do contorno de grão, o qual é aproximadamente 1nm (BELOUSOV, 2007).

2.2. Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância tem se tornado uma ferramenta muito comum na pesquisa e desenvolvimento de materiais, pois os resultados dessa técnica podem frequentemente ser relacionados a variáveis complicadas de materiais, tais como, microestrutura, influência da composição na condutividade de sólidos, propriedades dielétricas, etc. (MACDONALD, JOHNSON, 1987).

Esta técnica consiste em submeter à amostra a uma tensão senoidal $V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t)$ de frequência variável fornecendo como resposta a corrente $I(t) = I_{máx} \exp(j\omega t + j\varphi)$, onde φ é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente. A impedância Z^* pode ser escrita segundo a equação 4:

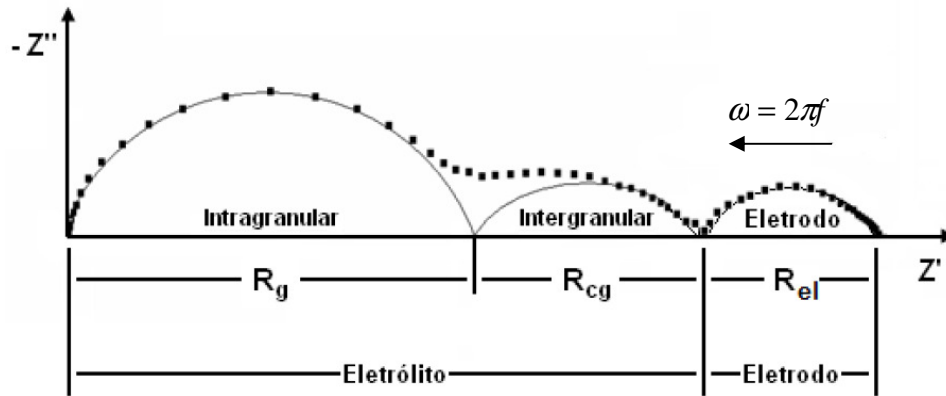
$$Z^*(\omega) = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) = Z' + jZ'' \quad \text{Eq. 4}$$

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

As medidas de espectroscopia de impedância no estudo de eletrólitos sólidos foram inicialmente utilizadas por Bauerle em 1969 (BAUERLE, HRIZO, 1969) para a zircônia-ítria. Ele demonstrou que o diagrama de impedância de uma amostra cerâmica policristalina é constituído por três semicírculos. O semicírculo na região de altas frequências está relacionado à condutividade no interior dos grãos, o semicírculo na região de frequência intermediária está relacionado às reações na interface do eletrólito (contornos de grão) e o semicírculo na região de baixas frequências está relacionado às reações da interface eletrólito-eletrólito.

A figura 2.15 mostra um diagrama de impedância idealizado contendo os três semicírculos, no qual é plotado o componente imaginário, $-Z''$, da impedância em função do componente real, Z' . R representa as resistências do grão (R_g), do contorno de grão (R_{cg}) e interfacial eletrólito-eletrólito (R_{el}). A seta indica o sentido do aumento da frequência angular (ω).

Figura 2.15: Esquema do diagrama de impedância idealizado contendo três semicírculos



Fonte: GROSSO, 2012

Os semicírculos do diagrama de impedância permitem obter informações sobre resistência, capacitância, frequência no ponto de máxima amplitude e ângulo de descentralização em relação ao eixo real. A modelagem dos dados de impedância é realizada através de circuitos elétricos equivalentes, desta forma a condutividade elétrica também pode ser calculada (GROSSO, 2012), (FONSECA, 2001) e (LAPA, 2008).

Relacionando a resistência das amostras obtida através das medidas de espectroscopia de impedância com a resistividade (ρ) ou com a condutividade elétrica (σ) do material através da equação 5:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad \text{Eq. 5}$$

onde L é a espessura e A é a área seccional da amostra.

A partir da resistividade elétrica é calculada a condutividade elétrica pela equação 6:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad \text{Eq. 6}$$

A dependência da condutividade elétrica com a temperatura pode ser obtida pela equação de Arrhenius, visto da equação 7:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad \text{Eq. 7}$$

onde, σ_0 é o fator pré-exponencial, E_a a energia aparente de ativação para o processo de condução, K a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

A condutividade elétrica total (σ_T) dos sólidos é dada pela soma das diferentes contribuições de todos os portadores de carga. Assim, a condutividade elétrica é dada pela soma da condutividade eletrônica (σ_{el}) e iônica (σ_{ion}), segundo a equação 8:

$$\sigma_T = \sigma_{el} + \sigma_{ion} \quad \text{Eq. 8}$$

Nos eletrólitos sólidos a contribuição eletrônica deve ser desprezível e a condutividade elétrica deve ser predominante devido a contribuição iônica.

A espectroscopia de impedância é muito empregada para obter informações relacionadas ao comportamento elétrico do grão e do contorno de grão. Para amostras com espessura “L” e área da seção transversal “A”, a condutividade do grão (σ_G) e a condutividade do contorno de grão (σ_{CG}) são expressas pelas equações 9 e 10:

$$\sigma_G = \frac{L}{A.R_G} \quad \text{Eq. 9}$$

$$\sigma_{CG} = \frac{L}{A.R_{CG}} \quad \text{Eq. 10}$$

onde R_G e R_{CG} são a resistência do grão e do contorno de grão respectivamente. Assim a condutividade total, σ_T , é calculada pela equação 11:

$$\frac{1}{\sigma_T} = \frac{1}{\sigma_G} + \frac{1}{\sigma_{CG}} \quad \text{Eq. 11}$$

2.3. Sinterização

A sinterização é o processo pelo qual, partículas se unem em temperaturas abaixo do ponto de fusão pelo transporte de átomos. Trata-se de um processo termodinâmico de não equilíbrio e irreversível, com excesso de energia livre (GERMAN, 1998). Após a sinterização o sistema de partículas (aglomerado de pó ou compactado) adquire uma estrutura sólida coerente, através da redução da área superficial específica, pelo crescimento de partículas em contato, contração do volume e pela mudança da geometria dos poros, resultando na formação de contornos de grãos e crescimento de pescoços de união interparticular, levando normalmente o sistema a densificação (GOMES, 1995), (THÜMMLER, 1993). Na etapa da sinterização a massa de partículas já conformadas (compactadas) ganha resistência mecânica e adquire quase todas as suas propriedades finais sendo, portanto, considerada como o processo responsável pela densificação (eliminação da porosidade) do agregado de pó em contato físico (GOMES, 1995).

No caso mais simples de sinterização, chamado de sinterização convencional, o sistema é aquecido de 50% a 75% da temperatura de fusão do material. A esta temperatura o sistema não entra em fusão, em vez disso, passa a ocorrer união de partículas e a redução da porosidade. Além disso, não existe aplicação de pressão durante a sinterização. Este processo ocorre por difusão atômica no estado sólido, chamado de sinterização no estado sólido. O esquema de aquecimento na sinterização convencional pode ser simples, onde a amostra é aquecida e mantida a uma determinada temperatura por um tempo (isoterma) e em seguida é resfriada até a temperatura ambiente, ou pode ter um esquema complexo que relaciona tempo-temperatura (RAHAMAN, 2005).

Existem variações do processo de sinterização, dentre as quais se podem citar a sinterização a plasma, a laser, assistida por microondas e sinterização em multi estágios (sinterização em dois passos – two step sintering). As sinterizações a plasma, a laser e assistida por microondas diferem da sinterização convencional, principalmente, na fonte geradora de calor, resultando em diferenças nas variáveis

do processo, como taxa de aquecimento, atmosfera de sinterização e velocidade de aquecimento, interferindo de forma direta nas características e propriedades finais das amostras, como taxa de densificação, retração linear, homogeneidade microestrutural, densidade relativa, tamanho e distribuição de tamanho de grãos e poros, nas propriedades mecânicas, elétricas e ópticas.

A *sinterização a plasma* consiste em, a partir de um pulso elétrico, criar um gás que apresenta certo grau de ionização em seus constituintes, sendo, portanto, um gás condutor elétrico. O plasma pode ser gerado com o uso de energia que provoque ionização em certo nível que garanta sua estabilidade, a energia ionizante. São três os tipos mais empregados de energia ionizante: calor, radiação e descarga elétrica. A sinterização por plasma consiste em expor a amostra sob sinterização a um plasma inerte ou reativo. O aquecimento se dá por bombardeio dos íons do plasma sobre a superfície externa da amostra, principalmente, caso a amostra esteja em contato direto com o plasma, ou por radiação, caso a amostra esteja isolada. Em ambos os casos, o aquecimento da amostra acontece de seu exterior para o interior. O controle da temperatura na amostra é difícil neste método. As taxas de aquecimento atingidas são bastante altas, aproximadamente 600°C/min. A alta taxa de aquecimento é proveniente, em parte, de descargas de faíscas geradas nos vazios entre as partículas. Altas taxas de densificação podem ser atingidas sob essas condições, com o mínimo crescimento de grão (COSTA, 2008).

A *sinterização assistida por microondas* consiste em aquecer o corpo cerâmico, não condutor, em um forno dotado de um gerador de microondas até atingir a densificação dos corpos. No aquecimento com microondas, o calor é gerado internamente pela dispersão de energia eletromagnética numa faixa de microondas selecionadas para este fim, geralmente de 2,45 GHz a 85GHz para melhorar a uniformidade de aquecimento, a qual interage com os átomos, íons e moléculas do material, aquecendo-o uniformemente em níveis menores de temperaturas de sinterização e resultando em melhores propriedades mecânicas. Em comparação com a sinterização convencional, na sinterização assistida por microondas, podem ser atingidas altas taxas de aquecimento, aproximadamente 1000°C/min, significativa melhora na taxa de densificação e a energia de ativação para diferentes taxas de densificação são menores (170KJ/mol) que na sinterização

convencional (575KJ/mol). Por outro lado, a medida e o controle preciso da temperatura são mais difíceis (RAHAMAN, 2005) e (MOTTA, et al, 2012).

A *sinterização a laser* é baseada da fusão de materiais particulados através de uma fonte de calor fornecida por um feixe de laser. Uma das vantagens deste processo de prototipagem rápida é a possibilidade de utilizar diversos materiais como metais, cerâmicas e polímeros. A maioria das aplicações desta técnica explora a possibilidade de focalização do feixe em pequenas regiões, possibilitando o aquecimento localizado no material (círculos focais com diâmetros da ordem de dezenas de μm), em intervalos de tempo extremamente pequenos, gerando taxas de aquecimento da ordem de 10^{10} °C/s e gradientes térmicos da ordem de 10^3 °C/cm. (MACEDO, HERNANDES, 2002.). A interação laser-matéria durante o processamento a laser é fundamentalmente influenciada pelos parâmetros térmicos e ópticos dos materiais. Existem duas abordagens para a sinterização a laser, a Direta e a Indireta. A direta é quando o material é sinterizado pela ação direta do laser e a indireta (metais e cerâmicas) ocorre quando um material ligante é utilizado para dar forma ao objeto fabricado que posteriormente será sinterizado em um forno (VOLPATO, 2001).

A sinterização em multi estágios, tem como objetivo melhorar a homogeneidade microestrutural da amostra compactada em temperaturas mais baixas aplicadas no início do processo de sinterização. No segundo estágio do processo existe a possibilidade de melhor controle microestrutural e de densificação. Este processo é usado para obter propriedades químicas e microestruturais específicas.

Normalmente, o procedimento consiste em dois estágios, em um primeiro estágio ocorre o pré-coalescimento das partículas, seguida do estágio final de sinterização (segundo estágio). Os mecanismos de coalescência por difusão superficial e transporte de vapor, isoladamente ou simultaneamente, que ocorrem durante o primeiro estágio (pré-coalescimento), favorece a obtenção de uma microestrutura mais uniforme no estágio final do processo.

No primeiro estágio, existe a tendência na formação do pescoço produzindo um forte compactado, além disso, este estágio consiste em aumentar o tempo em que a amostra permanece abaixo do início da contração, ou seja, é onde há a ocorrência de limitada coalescência, tendo como efeito a melhora na

homogeneidade dos poros no compactado de pó. Esta melhora efetiva na homogeneidade microestrutural compensa a baixa taxa de densificação inicial devido o pré-coalescimento. A combinação de uma microestrutura mais uniforme e um compactado resistente produzido durante o estágio de pré-coalescimento favorece ao refinamento microestrutural no estágio subsequente de sinterização. No segundo estágio, a sinterização de uma microestrutura homogeneizada em temperaturas normais resulta em refinamento microestrutural.

O excessivo coalescimento das partículas no primeiro estágio deve ser evitado, no entanto as condições ideais de tempo e temperatura para os diferentes sistemas são obtidos por tentativa e erro. Uma das técnicas de sinterização em multi estágios que vem sendo aplicada nos últimos anos é a sinterização em dois passos (two-step sinteirng) (RAHAMAN, 2005).

De forma geral, a força motriz da sinterização é a redução da energia livre superficial entre as partículas compactadas. Essa redução de energia pode ser realizada pelo processo de difusão atômica que leva ou a densificação do corpo (pelo transporte de matéria de dentro dos grãos até os poros) ou a coalescência (união das partículas) da microestrutura (pelo rearranjo de material entre diferentes partes da superfície do poro sem levar a diminuição do volume dos poros). A situação idealizada onde duas partículas esféricas estão em contato é o caminho do processo de difusão para gerar a densificação ou a coalescência das partículas. No entanto, o processo de coalescência reduz a força motriz da densificação dificultando atingir alta densidade durante a sinterização. Esta interação é algumas vezes expressada pela confirmação que a sinterização envolve uma competição entre densificação e coalescência, pois o processo de densificação é dominado pela difusão o que favorece a produção de um corpo denso, enquanto que no processo dominado pela coalescência, a produção de corpos porosos é favorecida (RAHAMAN, 2005).

O efeito dos parâmetros de processo no sistema a ser sinterizado, como temperatura, tamanho de partícula e de grão, aplicação de pressão e atmosfera gasosa nos processos de densificação e de coalescência, determinam as características finais do produto. A taxa de densificação desses processos é melhorada pela aplicação de temperatura de sinterização elevadas, pelo menor tamanho de partícula e pela aplicação de uma pressão externa. Além desses

parâmetros, tem-se notado que o efeito da heterogeneidade no corpo verde (exemplo, densidade, tamanho de grão e variação da composição), atualmente sabe-se que a heterogeneidade pode prejudicar seriamente a capacidade de atingir alta densidade e adequado controle na microestrutura da amostra. Em contra partida tem sido dado maior atenção à qualidade do pó e a consolidação do pó por métodos coloidais. A dificuldade comum na sinterização no estado sólido e a coalescência podem dominar o processo de densificação, resultando em dificuldade de serem atingidas altas densidades. Esta dificuldade é especialmente comum em cerâmicas com alto caráter covalente (RAHAMAN, 2005).

A capacidade de prever o comportamento durante a sinterização tem sido um dos objetivos dos estudos da sinterização por muitas décadas. Sabe-se que o comportamento de sinterização de qualquer material particular depende de características específicas do pó, incluindo composição, tamanho, forma e distribuição de partículas, grau de aglomeração e outros fatores. O controle da sinterização levaria a algumas vantagens como processo de multi-materiais ou co-processamento, integração de materiais, co-sinterização, controle dimensional, microestrutural, densidade e qualidade (MAZAHERI, et al, 2007).

Os parâmetros de sinterização são separados relacionados com a dependência do tempo e temperatura e estes associados com a microestrutura. Os modelos de estágios de sinterização referem-se a taxa de retração linear do compactado em um dado instante qualquer no contorno de grão e coeficiente de difusão no volume, a tensão superficial e certos aspectos da microestrutura do compacto instantâneo.

De acordo com dados experimentais, tirados a partir estudos dilatométricos (FLORIO, et al, 2009), os pós de céria dopada com gadolína começam a retração linear por volta de 600°C, a taxa de densificação máxima é em aproximadamente 750°C e a retração linear total é em temperaturas maiores ou iguais a 1100°C. De forma geral não existe nenhuma dependência entre a quantidade de dopante existente na céria e o início da retração linear e a temperatura de máxima taxa de densificação. No entanto o aumento da quantidade de gadolína aumenta a temperatura da retração linear total, desta forma, em amostras com a quantidade de gadolíneo igual a 0,20, a sinterização não é completada até 1400°C.

A adição de gadolínia na céria promove o aumento nos valores da densidade inicial (no corpo a verde) e para as concentrações intermediárias de gadolínia (0,05 a 0,10) a retração linear total é atingida a temperaturas na faixa de 1200 a 1300°C.

No caso de pós de tamanho nanométrico, a força motriz para a sinterização é a alta área superficial e pouca aglomeração das partículas, o que melhora a sinterização (BEDEKAR, et al, 2008)

O processo de sinterização é influenciado pelo estado dos corpos verde, e a baixa densidade verde resulta em alta temperatura de sinterização. Isto origina a partir do fato de que grandes poros geralmente existindo nos corpos verdes com baixa densidade requerem alta temperatura de sinterização para ser eliminado. Em geral, fortes aglomerados de nano-partículas são considerados o obstáculo primário para atingir o processo a baixa temperatura, porque esses aglomerados tendo a formar poros em sua vizinhança durante a sinterização.

Comparando o processo de densificação de amostras feitas a partir com tamanhos diferentes, pós nanométricos e pós micrométricos, observa-se diferenças a partir da densidade do corpo verde até algumas peculiaridades. De forma geral, os pós nano-particulados não apresentam uma temperatura exata para começar a retração, no entanto a retração termina por volta dos 1300°C e para as amostras micro-particuladas termina em torno de 1600°C. A taxa de densificação é fortemente influenciada pela densidade do corpo verde, isto é, a amostra com baixa densidade a verde apresenta rápida retração e a curva de densidade de diferentes densidades a verde convergem em 1300°C. Os micro-particulados mostram um ajuste na curva de retração tendendo a maior temperatura com a diminuição da densidade a verde. Entre algumas características peculiares das amostras dos pós nano-particulados, a influencia da densidade a verde no comportamento da sinterização é muito interessante em termos de processamento de partícula (KINEMUCHI, WATARI, 2008).

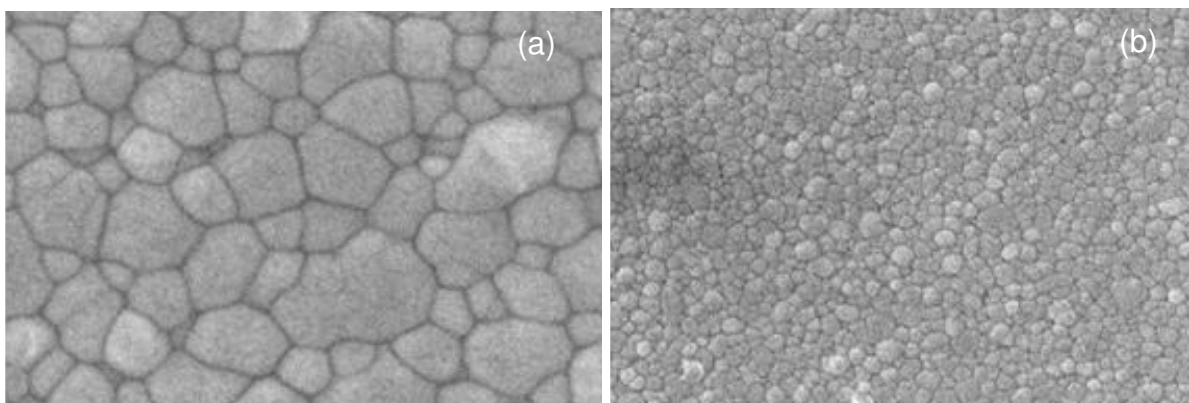
No que diz respeito ao ponto de vista matemático, a influência da taxa de sinterização na evolução microestrutural das amostras sinterizadas pode ser descrita baseada na seguinte relação dada pela equação 12:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{C\gamma_s DN_g}{G^n} \quad \text{Eq. 12}$$

onde ρ é a densidade, C é uma constante e γ_s é a energia superficial sólido/gás, D representa o parâmetro do coeficiente de difusão (DL) ou a difusibilidade no contorno de grão ($ibDb$), onde ib é a largura do contorno de grão e Db é coeficiente de difusão no contorno de grão, N_g é o número do contorno de poros por grão e G é o tamanho do grão. De acordo com a equação, o aumento da taxa de densificação pode ser devido o aumento de $ibDb$ ou pela diminuição de G . Como o coeficiente de difusão é igual na amostra, o único parâmetro que leva a maior taxa de densificação é, então, a inibição do crescimento de grão. A explicação acima mostra o papel fundamental da oposição entre a densificação e o aumento do tamanho dos grãos sobre o desenvolvimento da microestrutura da amostra sinterizada (MAZAHERI, et al, 2008).

Dentro deste contexto, a inibição do crescimento de grão ajuda a aumentar a taxa de sinterização, além de melhorar as propriedades térmicas, elétricas, óticas e mecânicas dos materiais. Uma técnica que vem sendo usada para inibir o crescimento de grão é o sinterização em dois passos. A figura 2.16 é a comparação microestrutural de duas amostras submetidas a sinterização convencional (a) e a sinterização em dois passos (b). Pode-se observar que a técnica de sinterização em dois passos apresentou grãos menores após a sinterização.

Figura 2.16: Comparação microestrutural entre a sinterização convencional (a) e a sinterização em dois passos (b).



Fonte: MAZAHERI, et al, 2008

2.3.1. Estágios de sinterização

Os modelos teóricos de sinterização sólida subdividem o processo em três estágios, denominados pela sequência a seguir:

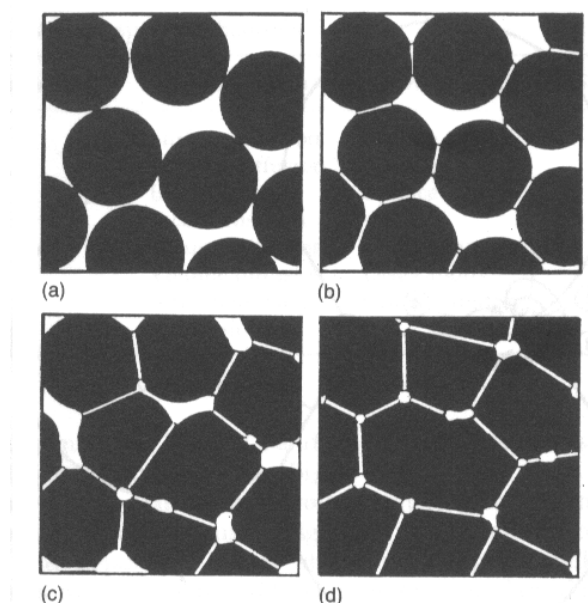
(a) Estágio inicial: caracterizado pela formação de contatos interpartículas, desde a compactação seguido pela formação e crescimento de pescoços, até o ponto onde eles começam a se interferir;

(b) Estágio intermediário: caracterizado pela densificação do compacto e pelo decréscimo dos diâmetros dos poros interligados;

(c) Estágio final: caracterizado pelo isolamento e eliminação gradual da porosidade.

A figura 2.17 abaixo exemplifica a sequência de estágios, considerando as partículas esféricas.

Figura 2.17: Representação esquemática dos estágios de sinterização (a) partículas soltas de pó, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário, (d) estágio final.



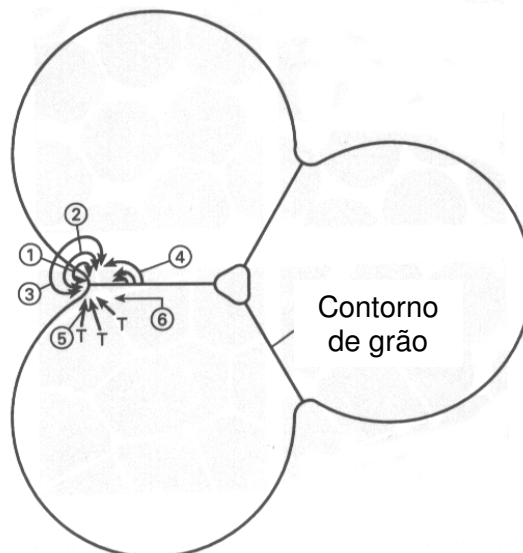
Fonte: GOMES, 1995

Os mecanismos responsáveis pelo deslocamento de matéria durante o processo de sinterização são basicamente a difusão atômica, fluência plástica e viscosa. No caso dos metais e dos óxidos cerâmicos os processos difusionais

atômicos são os únicos responsáveis pelo transporte de matéria na sinterização. Os caminhos de transporte dos processos difusionais são competitivos, havendo normalmente predominância de um sobre os outros nos estágios do processo.

O transporte de massa envolve os processos de difusão superficial, difusão volumétrica, evaporação-condensação, difusão no contorno de grão. Os caminhos são mostrados esquematicamente na figura 2.18 abaixo, onde o 1 representa a difusão superficial, o 2 a difusão volumétrica, o 3 a evaporação-condensação, o 4 e o 5 a difusão volumétrica e o 6 a difusão no contorno de grão.

Figura 2.18: Representação esquemática do transporte de massa durante a sinterização no estado sólido.



Fonte: Adaptado de GOMES, 1995

O quadro abaixo (Tabela 4.1) resume os vários tipos de mecanismos de transporte de matéria no processo de sinterização, onde todos tem como sumidouro o pescoço, cujo crescimento implica na diminuição e possível eliminação da porosidade.

Tabela 2.2: Mecanismos de transporte de difusão (adaptado: GOMES, 1995)

Caminho de difusão	Fonte	Sumidouro
Evap./Condesação	Superfície	Pescoço
Superfície	Superfície	Pescoço
Volume	Superfície	Pescoço
Contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço
Volume	Contorno de grão	Pescoço
Volume	Volume (deslocações)	Pescoço

2.3.2. Sinterização em dois passos (Two-step sintering)

O acelerado crescimento dos grãos policristalinos acontece no último estágio da sinterização, fato indesejável devido as desvantagens causadas nas propriedades elétricas, térmicas, óticas e mecânicas, além de prejudicar a sinterabilidade a temperaturas mais baixas (WANG, CHEN, CHENW, 2006), (MAZAHERI, ZAHEDI, HEJAZI, 2008), (MAZAHERI, et al, 2007).

Os estudos recentes em materiais nanocristalinos são devido as suas interessantes propriedades elétricas, óticas, mecânicas ou químicas. A alta área superficial das partículas melhora substancialmente a força motriz da sinterização, que reduz a energia de ativação, assim baixa temperatura de sinterização tem se tornado viável. Apesar dessas excelentes características, os tamanhos muito refinados podem levar aos problemas de aglomeração, contaminação da superfície, anisotropia e o crescimento de grão (MAZAHERI, ZAHEDI, SADRNEZHAAAD, 2008).

A sinterização em dois passos é uma técnica usada com a finalidade de adaptar a microestrutura do material através do controle do tempo e da temperatura.

A sinterização em dois passos tem sido proposta para atingir a densificação de corpos cerâmicos sem um significativo crescimento de grão no estágio final da sinterização. Este método modifica o regime de sinterização, pois submete a amostra a dois patamares de temperatura. Pode ser realizado com o aumento da temperatura e o rápido resfriamento, ou então, submeter a amostra a uma temperatura onde dê início ao processo de cristalização e em seguida a temperatura seja elevada até sua total sinterização.

Os elementos-chave deste método consistem em (a) aquecer até uma alta temperatura T1 para conduzir ao primeiro estágio da sinterização, (b) atingir uma alta densidade, ρ , em T1; $\rho \geq 75\%$ para obter poros instáveis, e (c) baixar a temperatura até T2 para conduzir ao segundo estágio da sinterização durante o qual existe apenas a densificação e não ocorre crescimento de grão (WANG, CHEN, CHENW, 2006)

No aspecto termodinâmico, existe uma faixa de temperatura onde a difusão no contorno de grão é ativada, mas a migração no contorno de grão é bastante lenta, a densificação continuaria sem um significativo crescimento de grão.

A base da ideia, segundo Chen e Wang, 2000, a nova técnica chamada sinterização em dois passos para inibir o acelerado crescimento de grão na fase final da sinterização através do ponto onde ocorre a união de três grãos. Para ter sucesso no encontro das junções triplas, uma densidade crítica deve ser atingida onde exista o cruzamento de junções triplas suficientes através do corpo da amostra. Depois, com a diminuição da temperatura de sinterização a um nível crítico, o crescimento de grão seria interrompido pelo encontro das junções triplas de forma que a densificação não seja prejudicada. Para isso, as amostras devem ser mantidas em uma isoterma (a baixa temperatura) por um tempo prolongado durante o segundo estágio. No processo de sinterização em dois passos, densidades críticas diferentes vêm sendo estudadas para vários sistemas, para a ítria, está determinado que a densidade crítica seja 75% da densidade teórica.

Na sinterização em dois passos, o crescimento de grão depende do número de junções triplas e a densificação do tamanho e da distribuição dos poros, pois os poros instáveis influenciam na redução da temperatura de sinterização. Outro fator que influencia num bom resultado de sinterização em dois passos é a formação de aglomerados devido aos pequenos tamanho de partícula, o que dificulta o bom resultado. Para resolver este problema, podem-se utilizar partículas com tamanhos maiores que aglomeram menos e adotar técnicas mais avançadas de compactação para obter corpos verdes com estrutura mais homogênea. Sob estas condições, pode-se esperar bons resultados nas estruturas das amostras submetidas a sinterização em dois passos em baixas temperaturas (HESABI, et al, 2008).

Para que haja sucesso na sinterização em dois passos, uma temperatura inicial deve ser suficientemente elevada para que seja atingida uma boa densidade

durante o primeiro estágio. Quando a densificação, neste estágio inicial é alta o suficiente, os poros tornam-se instáveis, sofrem uma retração devido a ação capilar. A difusão no contorno de grão continua até preencher os poros, mesmo no segundo estágio da sinterização, quando as partículas já não se movem mais (CHEN, WANG, 2000)

Mazaheri et al, 2008 tem sugerido uma temperatura T1 para o primeiro estágio e uma temperatura T2 para o segundo estágio da sinterização em dois passos, onde T2 seja tal que restrinja o crescimento de grão sem a degradação da densificação.

Caso o controle da temperatura e do tempo não sejam apropriados, a evolução da densificação da amostra, bem como a inibição do crescimento de grão não serão satisfatórios.

Para obter uma cerâmica densa com uma microestrutura adequada, variar os perfis de queima é uma alternativa para controlar o efeito das composições usadas para sintetizar os eletrólitos. Os perfis da sinterização em dois passos visam aperfeiçoar a combinação entre as temperaturas e os patamares de sinterização para produzir materiais nanoestruturados, com alta densificação a baixa temperatura, observando o crescimento de grão e a cinética de densificação de cada material. No caso dos eletrólitos a base de céria, procura-se estabelecer a melhor relação entre composição, condições de sinterização, microestrutura e desempenho elétrico (LAPA, et al, 2009). Além disso, LAPA, et al, 2009 observou que as amostras submetidas ao processo de sinterização em dois passos apresentaram melhores resultados de densidade, em torno de 94% da densidade teórica e tamanho de grão submicrométrico.

Durante a sinterização convencional de cerâmicas são usadas altas temperaturas (geralmente superiores a 1000°C), levando a um elevado crescimento de grão, o que não é desejável, pois compromete algumas propriedades do material. O crescimento do tamanho de grão durante a sinterização pode ser controlado de duas formas: (i) dispersão de partículas de segunda fase e (ii) a técnica de sinterização em dois passos (two-step sintering), no qual a amostra é submetida a dois estágios de aquecimento. Este processo consiste em aquecer a amostra a uma temperatura elevada (T1) que permita atingir a densidade crítica necessária para dar início ao movimento dos poros instáveis, em seguida resfriar rapidamente a amostra

até um segundo patamar de temperatura (T2) que dê continuidade a sinterização sem que haja acelerado crescimento de grão. A amostra é mantida nesta temperatura até sua total densificação (CHEN, WANG, 2000).

Com base nesta linha de raciocínio, neste trabalho é proposto realizar variações no processo de sinterização em dois passos, a primeira variação é diminuir a taxa de resfriamento ao baixar a temperatura de T1 para T2. A segunda variação consiste em submeter a amostra a uma temperatura T2 superior a temperatura T1, de tal forma que esta temperatura não seja tão elevada quanto a temperatura usada na sinterização convencional, a amostra é mantida em T2 até que seja atingida a sua total densificação. Além disso, o fato da temperatura T2 não ser tão elevada quanto na sinterização convencional e o tempo de isoterma em T2 não ser tão prolongado (poucas horas), espera-se que o crescimento de grão seja inibido. Desta forma existem duas possibilidades de esquemas de rotas de sinterização em dois passos propostos neste trabalho, sendo um com temperatura decrescente e outro com temperatura crescente.

CAPÍTULO 3: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Com o intuito de atender aos objetivos delineados para o presente trabalho, foram sinterizados amostras de céria dopada com 10% de gadolínia (GDC) a partir dos pós com diferentes tamanhos de partículas. O pó nanométrico possui tamanho médio de partícula da ordem de 5 a 10nm (Fabricante: Fuel Cells Materials) e o pó micrométrico possui tamanho médio de partícula em torno de 0,32 μ m (Fabricante: Rhodia). As amostras proveniente do pó com tamanho nanométrico serão chamadas de FCM e as amostras provenientes dos pós micrométricos serão chamadas RHD tabela 5.1 mostra as características dos materiais de partida.

A seguir, é apresentado o fluxograma do procedimento experimental empregado neste trabalho (figura 3.1).

Figura 3.1: Fluxograma do procedimento experimental

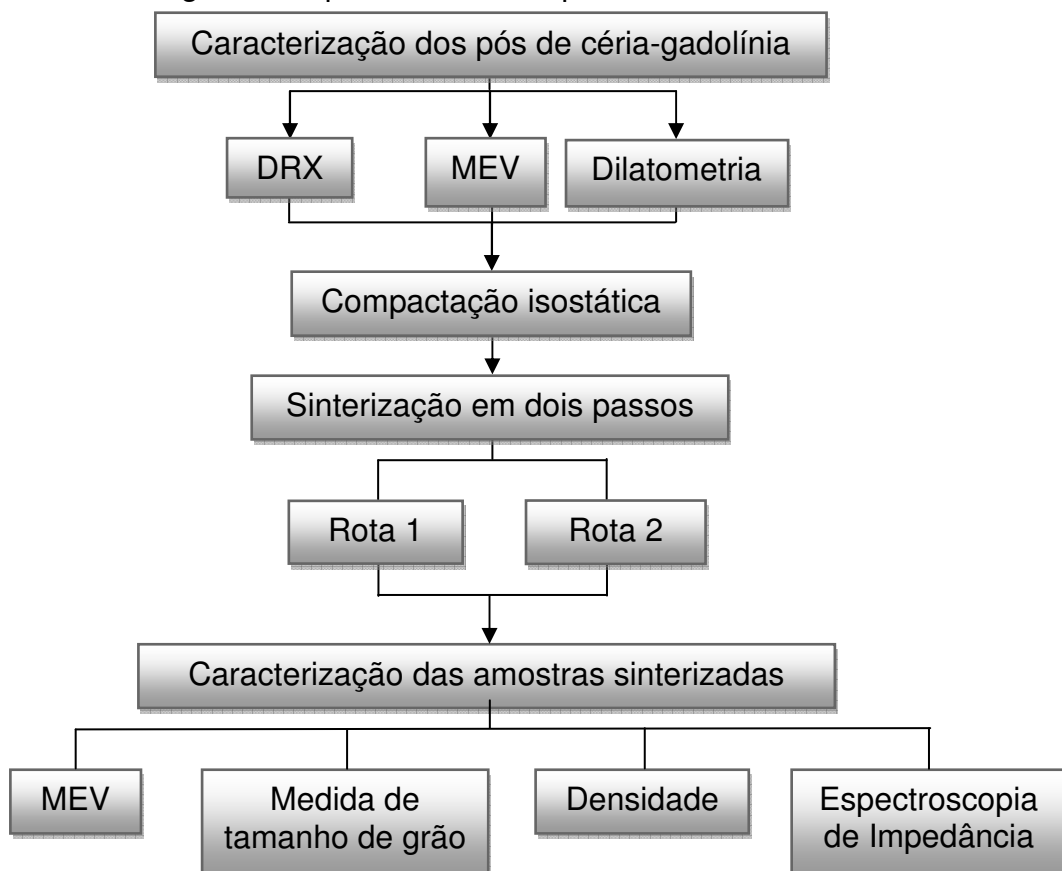


Tabela 3.1: Características dos materiais de partida

Material de Partida	Fabricante	Área Superficial Específica (m²/g)	Densidade (g/cm³)	Tamanho médio de partícula (µm)
RHD	Rhodia	12,6	6,72	0,32
FCM	Fuel Cell Materials	193	5,11	0,005-0,010

3.1. Rotas de Sinterização

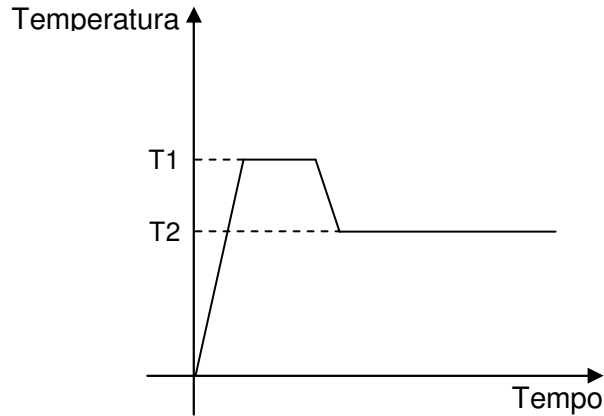
A partir da associação dos resultados da análise dilatométrica com as rotas de TSS utilizadas em outros trabalhos, foram definidas duas rotas de sinterização em dois passos para serem aplicadas neste trabalho. As rotas visam avaliar o comportamento das variações microestruturais das amostras em função das temperaturas e tempos de patamar utilizados.

As rotas de sinterização 1 e 2 tem como objetivo avaliar o comportamento das amostras em maiores isothermas em T1 e em menores isothermas na temperatura T2, quando comparadas as rotas de TSS utilizadas nos demais trabalhos.

Assim, a temperatura T1 escolhida deve ser alta o suficiente para dar início ao processo de sinterização além de ser capaz de dar continuidade ao processo até a total densificação das amostras, no entanto, com a intenção de minimizar o crescimento de grão das amostras, a temperatura T2 é inferior a T1 e os tempos de isothermas são inferiores aos tempos de isoterma usados em vários trabalhos que utilizam o TSS como técnica de sinterização (de 10 h até 64 h). Em todas as rotas a taxa de aquecimento e resfriamento utilizada foi de 5 °C/min.

A figura 3.2 mostra os esquemas representativos das duas formas de sinterização em dois passos.

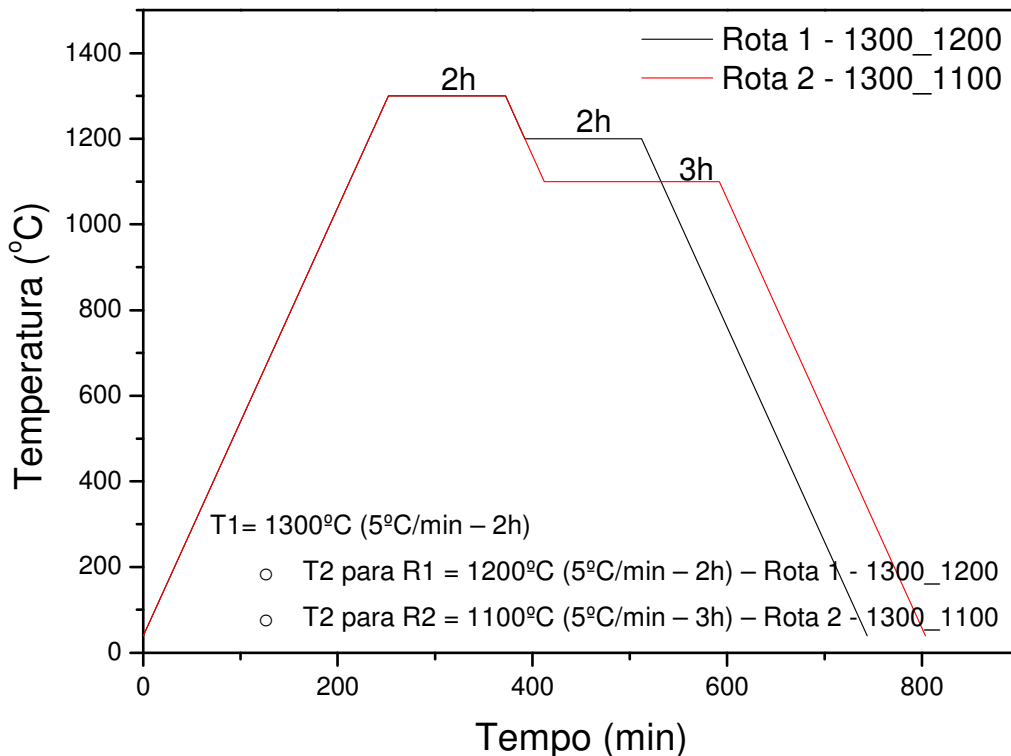
Figura 3.2: Esquemas representativos das duas formas de sinterização em dois passos propostas neste trabalho



Foram preparadas amostras densas de céria dopada com gadolína (CGO) usando prensagem isostática (300MPa). As amostras foram sinterizadas nas rotas de sinterização em dois passos.

Nas rotas de sinterização em dois passos a temperatura T1 foi de 1300°C e o patamar foi de 2h. A taxa de aquecimento foi de 5°C/min. Para a rota 1, a temperatura T2 foi 1200°C e o patamar em T2 foi de 2h. Para a rota 2, a temperatura T2 foi de 1100°C e o patamar de T2 foi de 3h. O esquema representativo das rotas 1 e 2 estão apresentados na figura 3.3. As taxas de resfriamento para todas as rotas foi 5°C/min.

Figura 3.3: Esquema representativo das rotas 1 e 2



As amostras sinterizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A densidade foi medida pelo Método de Arquimedes. O tamanho de grão foi estimado usando o Software Lince.

3.2. Caracterização do Material de Partida

As fases presentes dos materiais de partida foram investigadas através da técnica de difração de raios x em um difratômetro Izzo-Bebyflex-C3000 Siefert, com tubo de cobre de radiação α 1,5404Å, na faixa angular de $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com passo de $0,01^\circ$ e tempo de contagem de 1s.

A caracterização microestrutural dos pós foi realizada através da observação da superfície das partículas em um microscópio eletrônico de varredura Camscan Series 2, onde foi possível observar a morfologia, a heterogeneidade das partículas e presença de partículas dispersas.

As análises de dilatométrica das amostras foram realizadas em um dilatômetro Bähr TMA-801S com temperatura máxima de 1500°C e taxa de aquecimento de

10°C/min. As amostras foram preparadas por compactação uniaxial, obtendo amostras cilíndricas com dimensões de 5 mm de diâmetro e 10 mm de altura.

3.3. Caracterização das amostras sinterizadas

A caracterização microestrutural das amostras sinterizadas foi realizada através da observação de superfícies polidas e sem polimento, superfície de fratura e de corte em um microscópio eletrônico de varredura (Camscan Series 2). Para revelar os contornos de grãos, as amostras foram atacadas termicamente, as quais foram aquecidas até 1200°C, mantidas a essa temperatura por 10min e em seguida foram resfriadas no forno. O recobrimento de ouro foi feito por “sputtering”. O tamanho médio de grão foi determinado pelo método dos interceptos utilizando-se o software Lince, as imagens utilizadas para este fim foram das superfícies polidas e termicamente atacadas. No caso na amostra nanométrica, foi realizado análise por espectroscopia de energia dispersiva para assegurar a composição deste material.

A densidade relativa de todas as amostras nas diferentes condições de sinterização foram medidas pelo Método de Archimedes. Foi utilizada a densidade teórica como referência para obter os valores relativos.

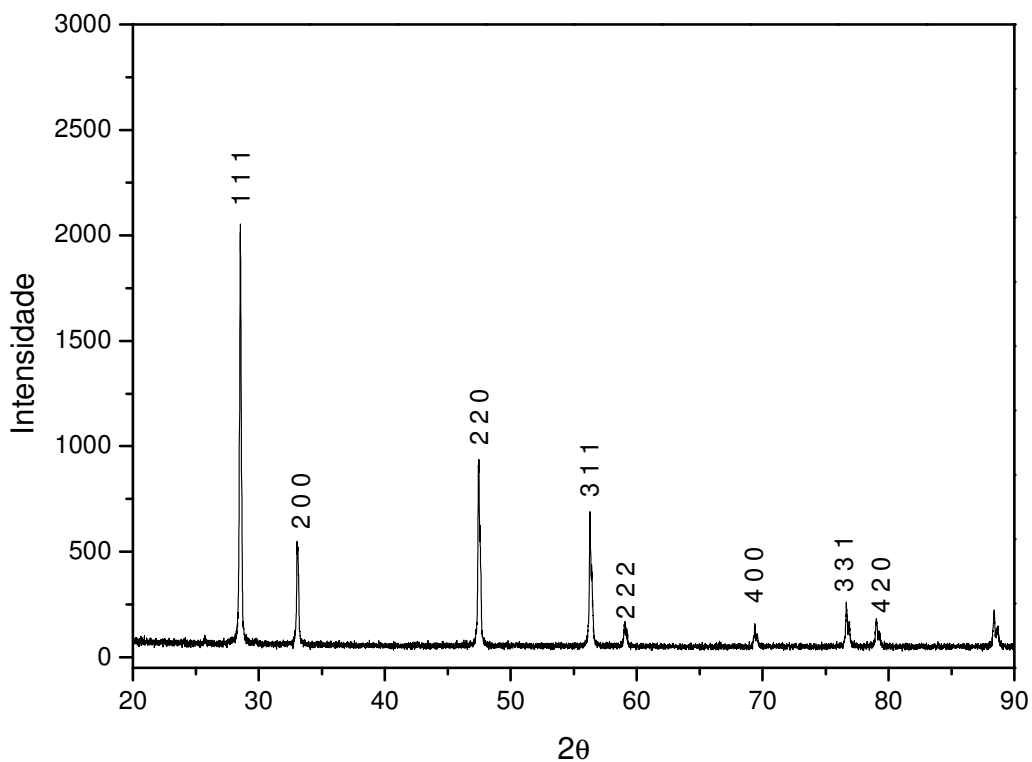
A caracterização elétrica das amostras foi feita por meio da espectroscopia de impedância utilizando-se uma analisador de impedância modelo Solartron SI 1260 na faixa de frequência de 1Hz a 30 MHz e amplitude de sinal de 100mV entre as temperaturas de 275 °C a 700 °C. Foram utilizados eletrodos de prata, estes foram depositados e curados a 600°C por 1 hora.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Difração de raios X

O padrão de difração de raios X do pó RHD (micrométrico) é apresentado na figura 4.1. Pode-se observar a presença dos picos característicos de céria dopada com gadolínia (GDC) com estrutura cúbica, segundo a carta 01-075-016. Além disso, não foram identificadas fases diferentes da GDC, o que indica ausência de contaminações ou fases intermediárias que não sejam a solução sólida em estudo.

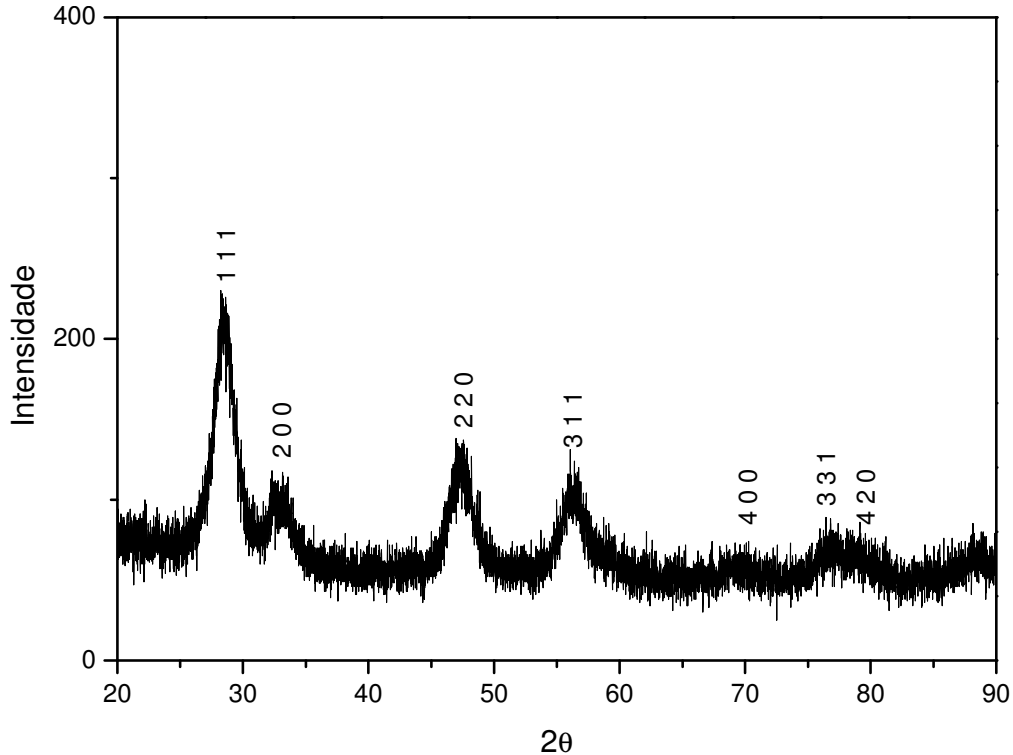
Figura 4.1: Padrão de difração de raios X do pó GDC micrométrico RHD



O padrão de difração de raios X do pó FCM (nanométrico) é apresentado na figura 4.2. Neste caso também foi possível observar a presença de picos característicos de céria dopada com gadolínia (GDC) com estrutura cúbica, segundo a carta 01-075-0163. Além disso, não foram identificadas fases diferentes da GDC, o que indica ausência de contaminações ou fases intermediárias que não sejam a

solução sólida em estudo. No entanto, foi observado que o padrão de DRX da amostra FCM apresentou os picos com menor intensidade e com alargamento quando comparados ao padrão do pó RHD.

Figura 4.2: Padrão de difração de raios X dos pós GDC nanométrico FCM

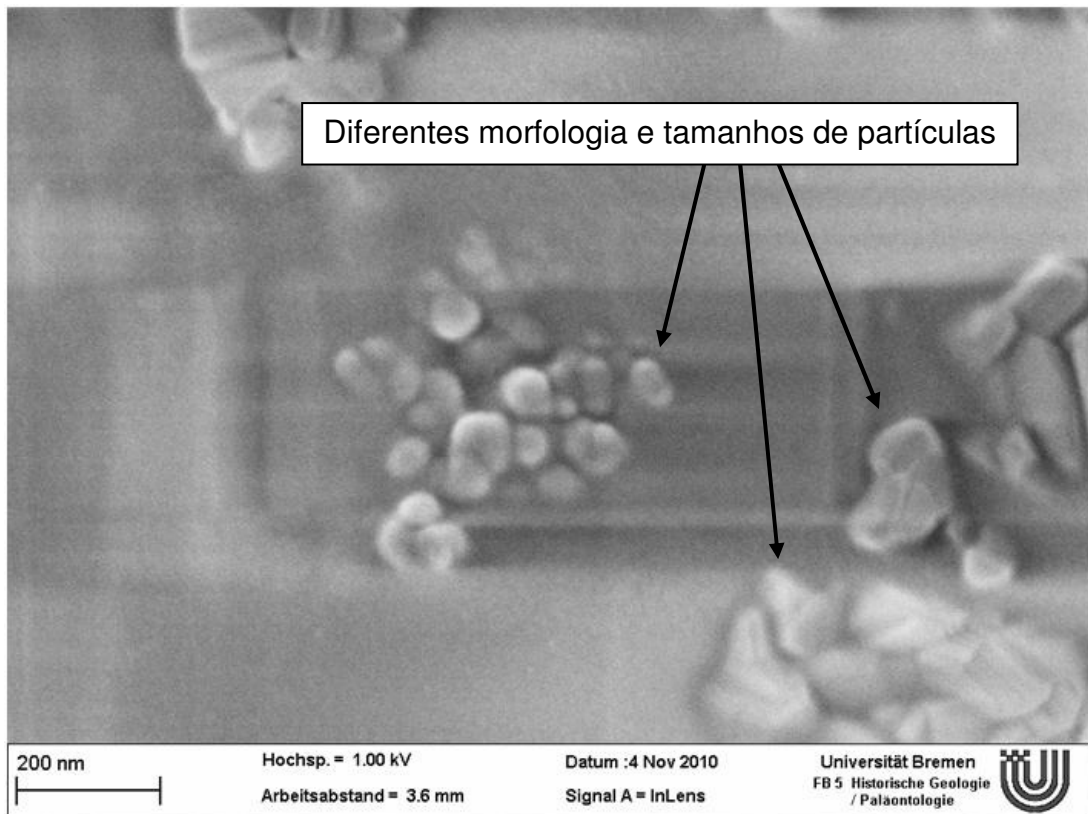


Isto ocorre devido ao fato do pó FCM possuir tamanho de partícula nanométrico. Sabe-se que a intensidade e a largura dos picos está relacionada com o tamanho de partícula do material, isto ocorre devido ao fato de partículas muito pequenas apresentarem maior número de planos cristalográficos expostos aos feixes incidentes, de forma que um maior número de feixes é difratado, havendo interferências destrutivas levando alguns destes feixes a se anularem, e assim a intensidade do feixe difratado que chega ao contador do equipamento é baixa, além disso, devido as interferências destrutivas são gerados leves desvios do ângulo de Bragg (θ), gerando uma faixa angular para θ na posição específica do plano que gera determinado pico fazendo com que os picos se apresentem mais largos (CULLITY, 1997).

4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

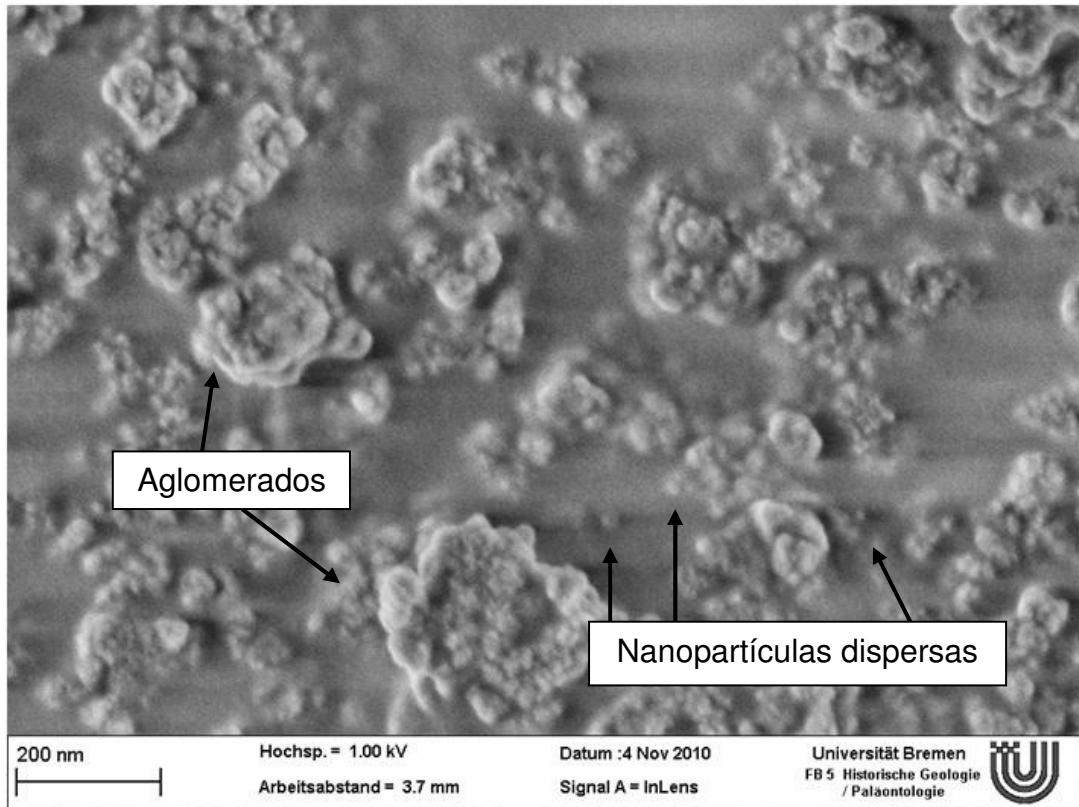
As figuras 4.3 e 4.4 mostram as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) dos pós de partida RHD (micrométrico) e FCM (nanométrico). Pode-se observar que ambos os pós apresentam morfologia heterogênea, diferentes tamanhos de partícula, bem como a presença de aglomerados.

Figura 4.3: Micrografia do pó inicial com tamanho de partícula micrométrico - RHD



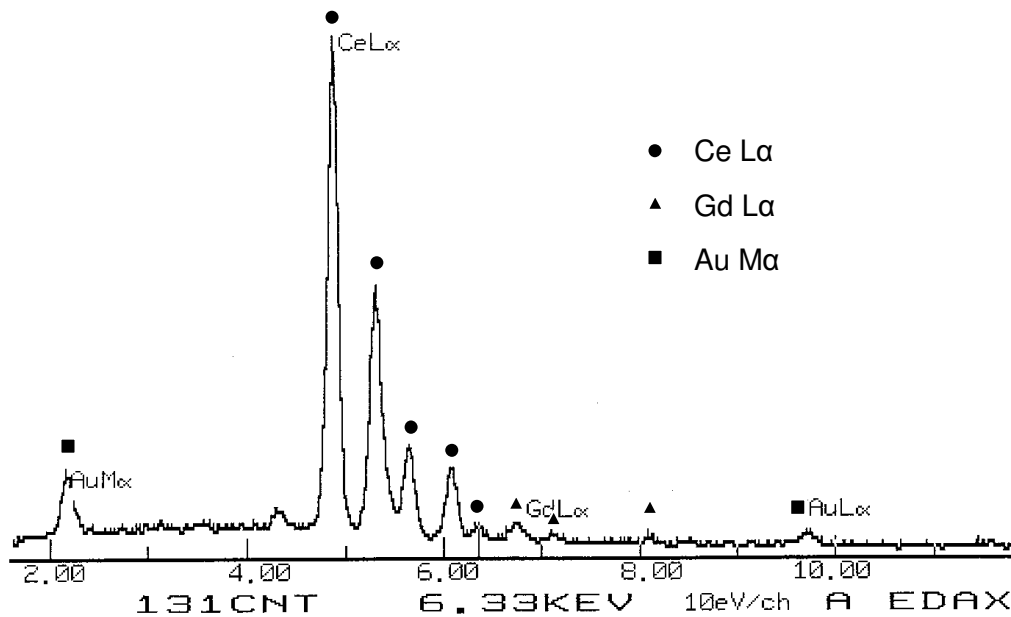
Nota-se na figura 4.4 que os aglomerados tem presença mais marcante, este fato deve-se ao tamanho de partícula ser nanométrico, dessa forma possui elevada área superficial, o que aumenta o número de pontos de contato no volume, assim favorecendo a reatividade entre as partículas, resultando em aglomerados fortemente ligados.

Figura 4.4: Micrografia do pó inicial com tamanho de partícula nanométrico - FCM



Com a intenção de assegurar a composição química do p FCM, uma vez que a intensidade dos picos do padrão de DRX foi baixa (figura 6.2), foi realizada a análise deste p por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). O resultado  mostrado na figura 4.5. Observa-se que foi identificada a presença das fases céria e gadolínia. A fase ouro também foi identificada, mas deve-se ao recobrimento da amostra para realizar a caracterização.

Figura 4.5: EDS do pó FCM



4.3. Análise dilatométrica

A sinterabilidade das amostras compactadas foi analisada pela técnica de dilatometria. Na figura 4.6 é apresentado o gráfico da dilatometria. Verifica-se que a amostra compactada proveniente do pó FCM (nanométrico) inicia a retração em uma temperatura aproximada de 200 °C. Enquanto que a amostra compactada proveniente do pó RHD a retração tem início em temperatura aproximada de 800 °C.

A partir da relação entre a variação da retração e o tempo transcorrido correspondente ao intervalo de leitura, foi calculada a taxa de retração das amostras. Os pontos usados como base para o cálculo da taxa de retração estão identificados no gráfico pelas linhas pontilhadas, para a curva referente a amostra RHD (micrométrica) com linha preta e para a curva referente a amostra FCM (nanométrica) com linha pontilhada vermelha. Os valores da taxa de retração linear obtidos para as amostras RHD e FCM foram aproximadamente 22% e 25%, respectivamente.

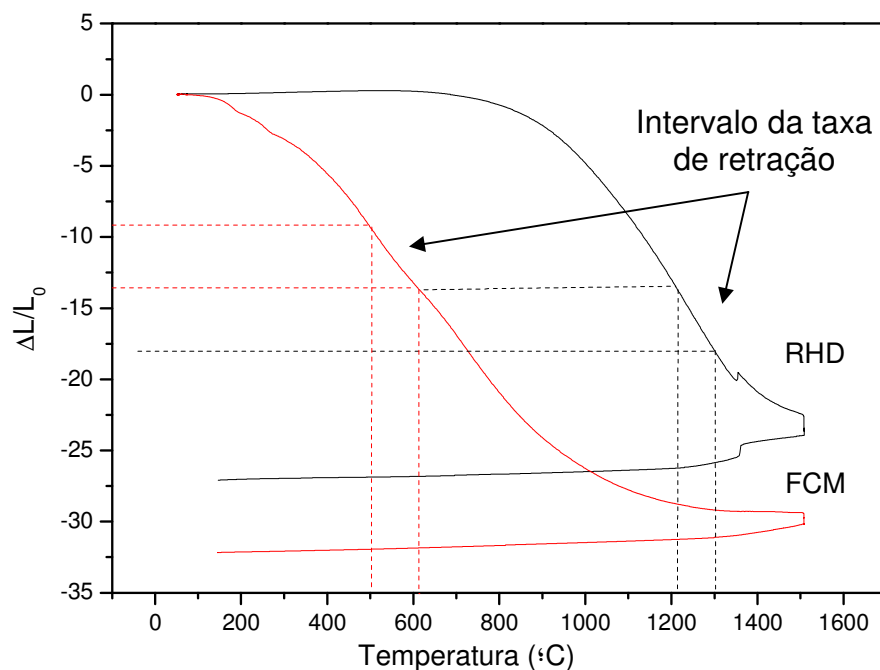
A taxa de retração para a amostra FCM é maior devido seu tamanho nanométrico (0,005-0,010 μm) e elevada área superficial (193 m^2/g), em comparação a amostra RHD que possui partículas com tamanho micrométrico (0,32 μm) e menor área superficial específica (12,6 m^2/g) assim, tem-se uma grande área superficial

para que o mecanismo de difusão superficial ocorra de forma significativa. Além disso, a densidade de contornos de grão após início do processo de sinterização é alta resultando também em uma elevada difusão no contorno de grão, favorecendo a densificação do material. Este fato pode ser observado quando se compara a temperatura em que a taxa de retração diminui para ambos os pós, no pó RHD é em torno de 1300°C, enquanto que no pó FCM é em torno de 600°C, ou seja, em menos da metade da temperatura o pó FCM retrai mais que o pó RHD. Como consequência, o tempo total de sinterização para o pó FCM é menor que para o pó RHD.

Sabe-se, que os mecanismos de difusão superficial e por contorno de grão ocorrem em temperaturas menores que o mecanismo de difusão volumétrico. No processo de sinterização, a difusão volumétrica é responsável pela grande retração observada, uma vez que a difusão por contorno de grão e superficial, não ocasionam significativa densificação no material.

Também é possível observar que a partir de 1200 °C a taxa de retração da amostra FCM diminui passando a apresentar-se praticamente constante em torno de 1300 °C, indicando que a amostra atingiu sua total densificação, no entanto a amostra RHD continua retraindo, indicando que a total densificação ainda não foi atingida para esta amostra.

Figura 4.6: Curva de dilatométrica dos pós RHD e FCM



Adicionalmente pode-se observar que entre 1300 °C e 1400 °C acontece uma descontinuidade na curva do pó RHD. De acordo com a literatura (GROVER, TYAGI, 2004) este comportamento pode ser atribuído à repulsão iônica causando aumento no parâmetro de rede, relacionada com o aumento da temperatura. Este comportamento também é observado durante o resfriamento, indicando que o efeito da repulsão é diminuído e o parâmetro de rede volta ao tamanho inicial.

4.4. Microscopia eletrônica de varredura

Nas figuras 4.7 e 4.8, são mostradas as micrografias eletrônicas de varredura da superfície polida das amostras RHD (micrométrica) sinterizadas nas rotas 1 e 2, respectivamente. Pode-se observar que os grãos possuem tamanhos e morfologia heterogênea. Este fato deve-se ao tamanho de partícula dos pós de partida apresentar-se com variados tamanhos e formatos. Além disso, nota-se que houve arrancamento de grãos, ocorrendo durante a preparação da superfície (lixamento e polimento) de todas as amostras, apresentando “buracos” na microestrutura com tamanhos semelhantes ao tamanho dos grãos. Adicionalmente também são observados poros na microestrutura, os quais estão localizados principalmente nas regiões de contornos de grão e nos pontos triplos de encontro dos grãos. As regiões de citadas acima estão evidenciadas por setas.

Figura 4.7: Micrografia da superfície polida da amostra RHD da rota 1

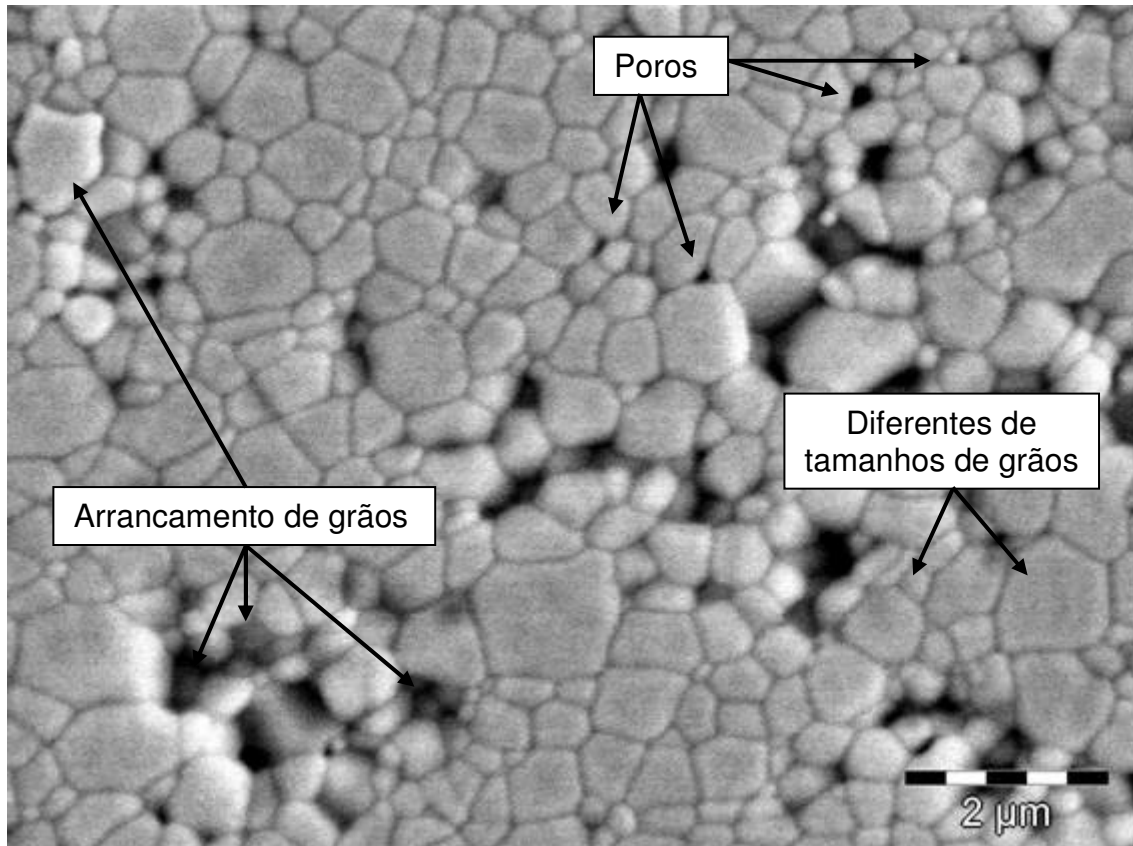
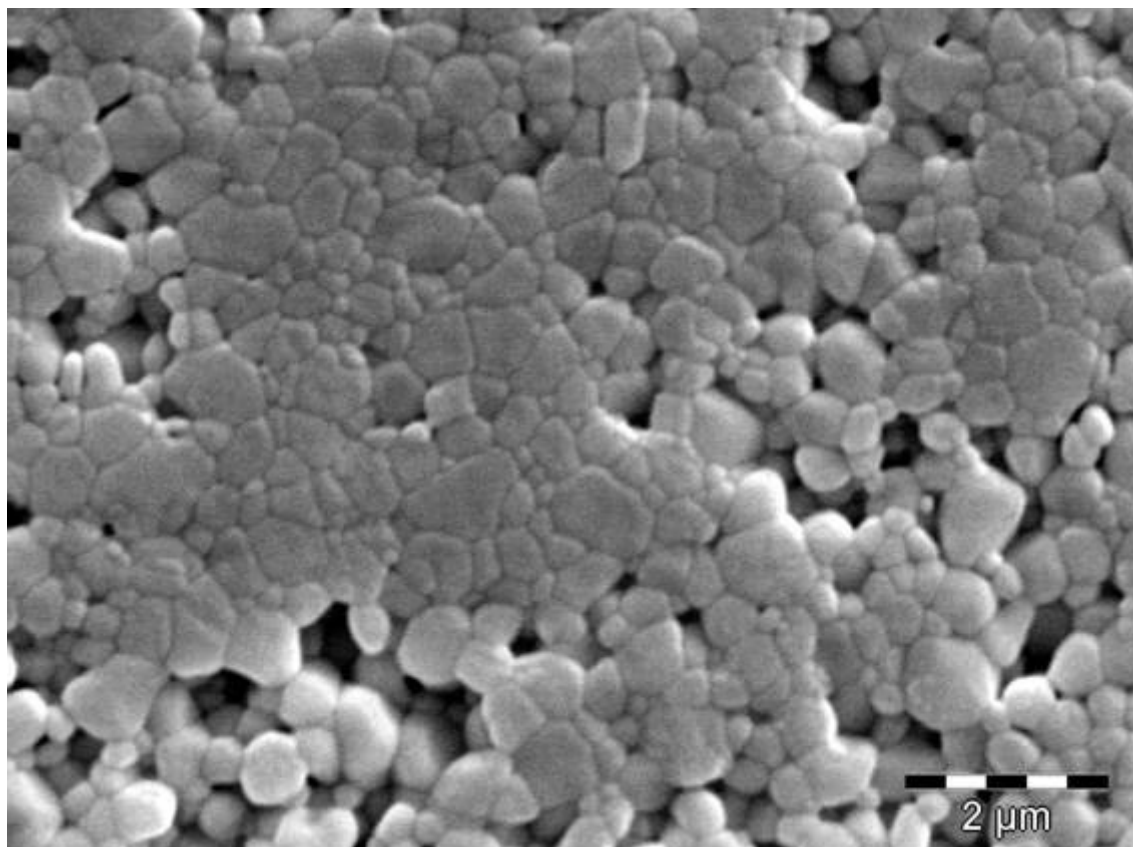


Figura 4.8: Micrografia da superfície polida da amostra RHD na rota 2



Nas figuras 4.9 e 4.10 são mostradas as micrografias eletrônicas de varredura da superfície polida das amostras FCM sinterizadas nas rotas 1 e 2, respectivamente. Todas as amostras foram polidas e termicamente atacadas. Pode-se observar nas figuras 4.9 e 4.10 que os grãos possuem tamanho e morfologia heterogênea. Neste caso a diferença de tamanhos deve-se, além dos diferentes tamanhos de partículas dos pós de partida, a presença de aglomerados, que podem formar grãos maiores do que as partículas dispersas. Relacionando o tamanho dos grãos e o tamanho de alguns “buracos” na superfície das amostras pode-se notar que houve arrancamento de grãos durante a preparação da superfície (lixamento e polimento) de todas as amostras.

Além disso, também são observados poros na microestrutura, nota-se que os poros estão localizados principalmente nas regiões de contornos de grão e nos pontos triplos de encontro dos grãos. As regiões de arrancamento de grãos, poros e diferentes tamanhos de grãos estão evidenciadas por setas.

Figura 4.9: Micrografia da superfície polida da amostra FCM na rota 1

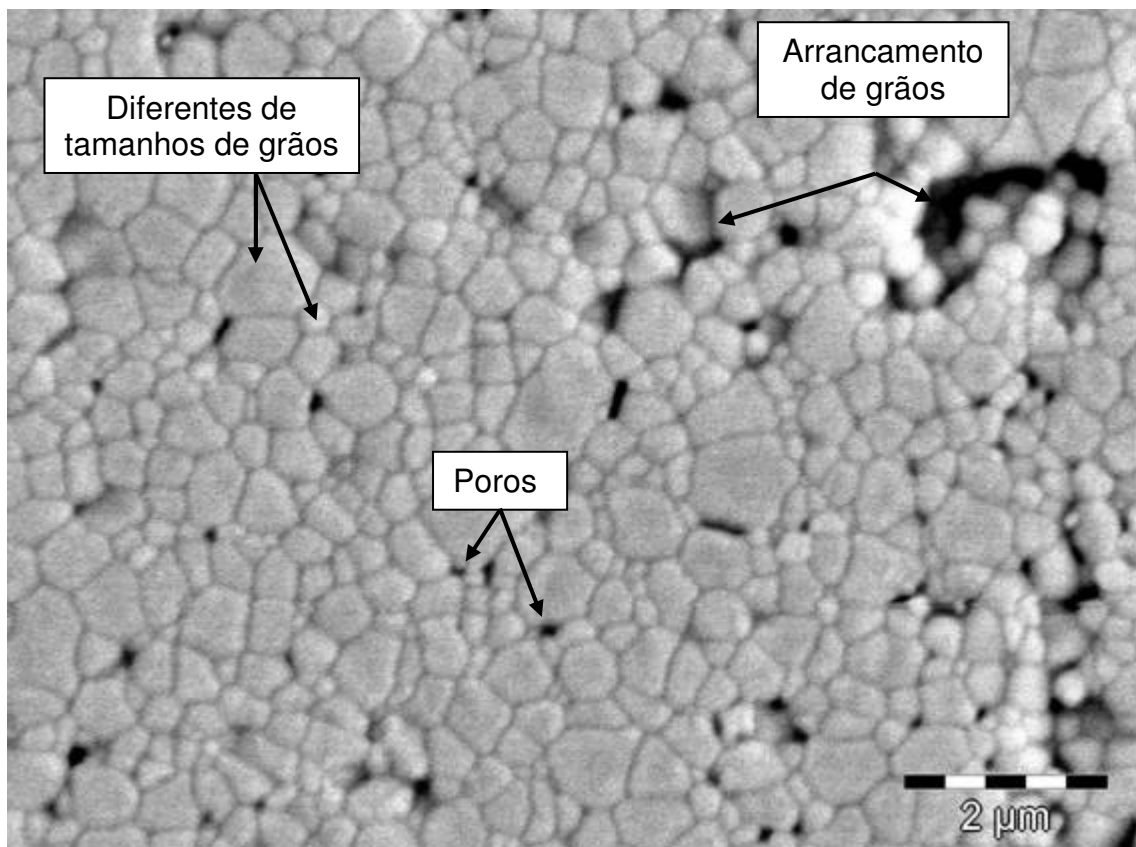
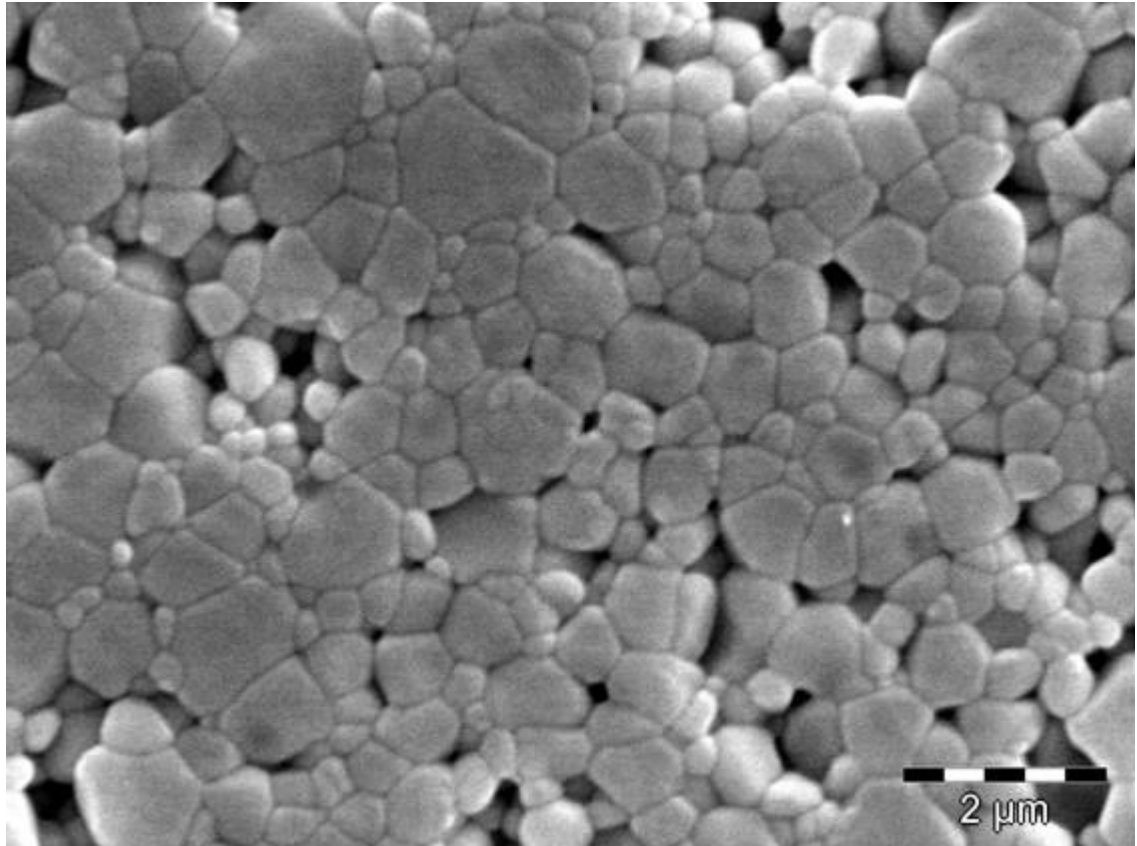


Figura 4.10: Micrografia da superfície polida da amostra FCM na rota 2



A partir da comparação visual entre as micrografias das amostras RHD (micrométricas) e FCM (nanométricas) sinterizadas nas rotas 1 e 2, é possível notar que os grãos das amostras FCM são menores que os das amostras RHD quando comparadas as amostras sinterizadas em condições iguais, este fato deve-se as partículas do pó de partida FCM (nanométrico) serem menores que o tamanho das partículas do pó de partida RHD (micrométrico). Por outro lado, a diferença de tamanho de grãos é sutil, pois foram usadas iguais condições de sinterização tanto para as amostras preparadas a partir de pós micrométricos, como para as amostras provenientes de pós nanométricos, as últimas por possuírem maior sinterabilidade, o efeito das condições de sinterização (elevadas temperaturas e isotermais), além de serem suficientes para a total densificação das amostras, influenciam mais fortemente no crescimento de grão.

As micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura das amostras RHD preparadas nas rotas de sinterização 1 e 2 são mostradas nas figuras 4.11 e 4.12. Todas as amostras foram termicamente atacadas.

Para as amostras RHD (micrométricas) observa-se que os grãos apresentam diferentes tamanhos, no entanto com formato semelhante. Em todas as micrografias, referente a cada uma das rotas propostas, pode-se notar que a fratura ocorreu através dos contornos dos grãos. Como característica do tipo de fratura, podem-se observar espaços vazios provenientes do arrancamento de grãos, além disso, é possível observar a presença de poros. As regiões descritas estão destacadas nas figuras.

Figura 4.11: Micrografia da superfície de fratura da amostra RHD na rota 1

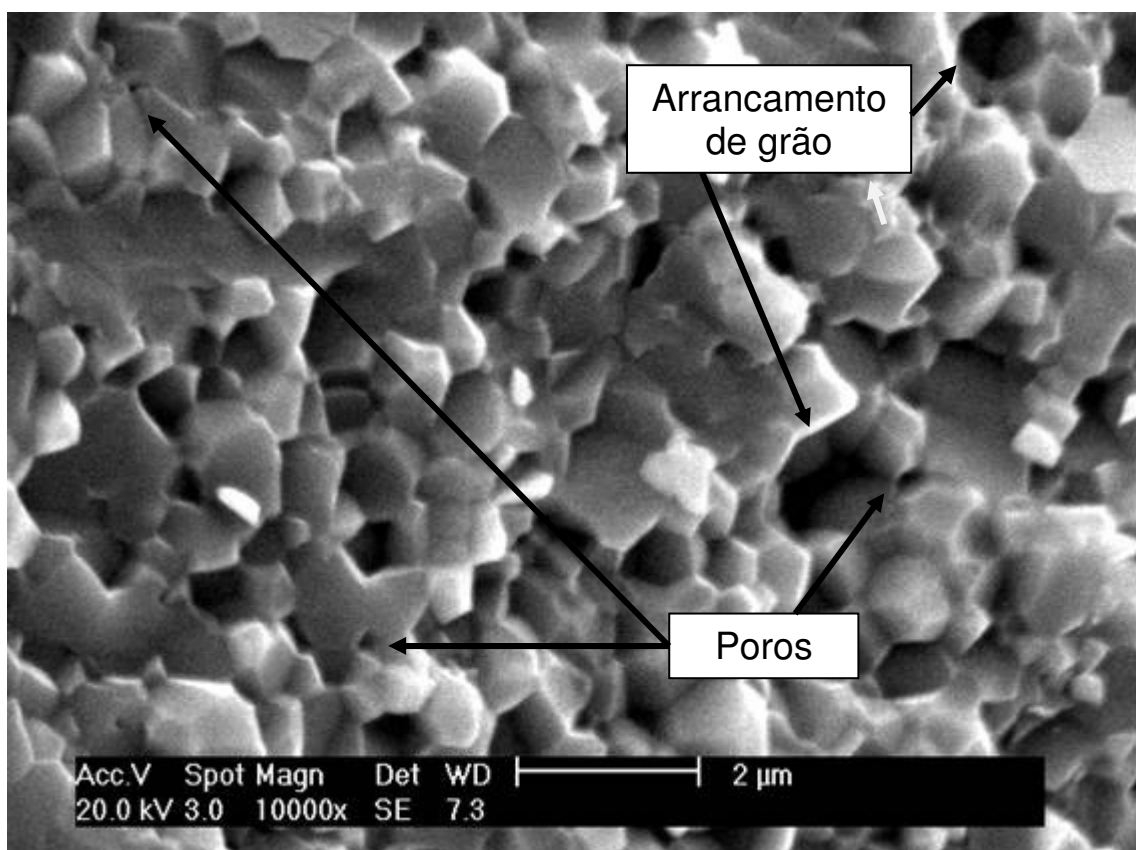
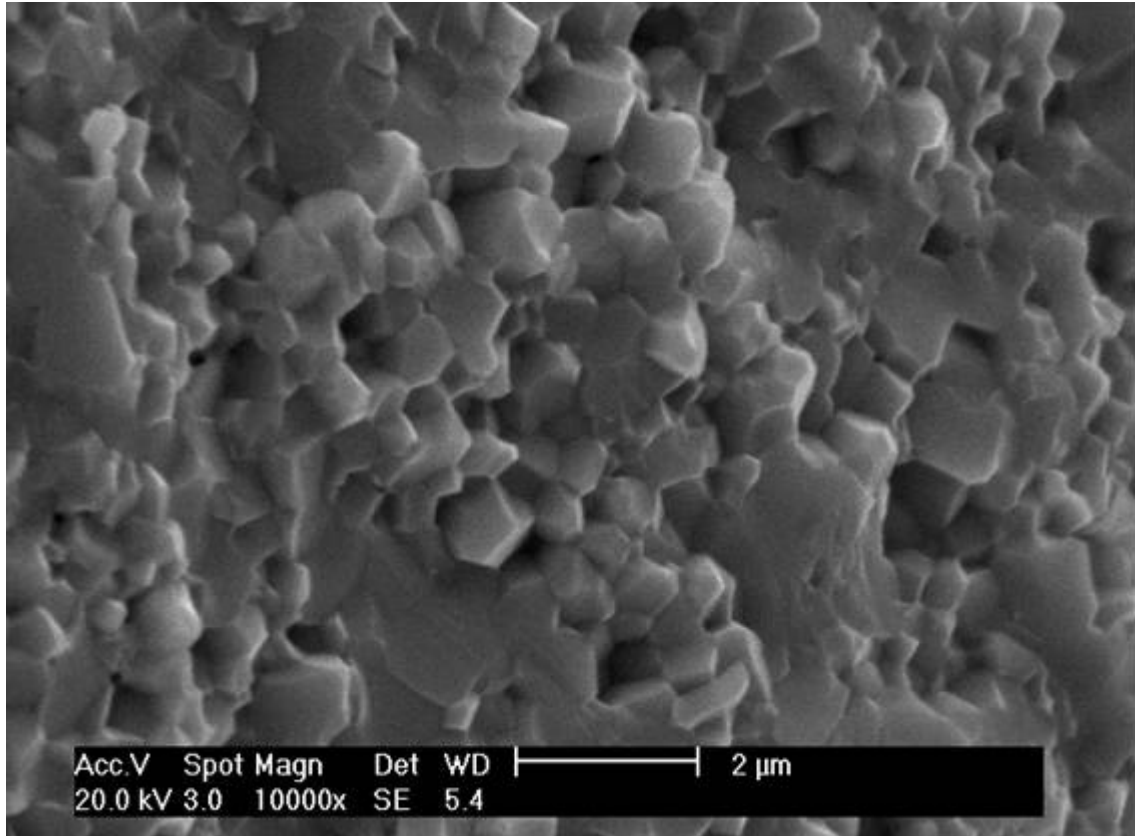


Figura 4.12: Micrografia da superfície de fratura da amostra RHD na rota 2



As micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura das amostras FCM, preparadas nas rotas de sinterização 1 e 2 são mostradas nas figuras 4.13 e 4.14. Todas as amostras foram termicamente atacadas.

Em todas as rotas de sinterização proposta, pode-se notar que a fratura ocorreu através dos contornos de grãos. Para esse material, observa-se que os grãos estão arredondados e com diferentes tamanhos, indicando que houve aporte de energia suficiente para haver densificação e crescimento de grão. Nota-se também a presença de poros, a maioria estando localizado nas junções de três grãos, ou seja, nos pontos triplos. Deve-se destacar que os poros aparecem em baixa quantidade e possuem tamanho muito pequeno. Alguns poros estão sendo indicados por setas.

Figura 4.13: Micrografia da superfície de fratura da amostra FCM na rota 1

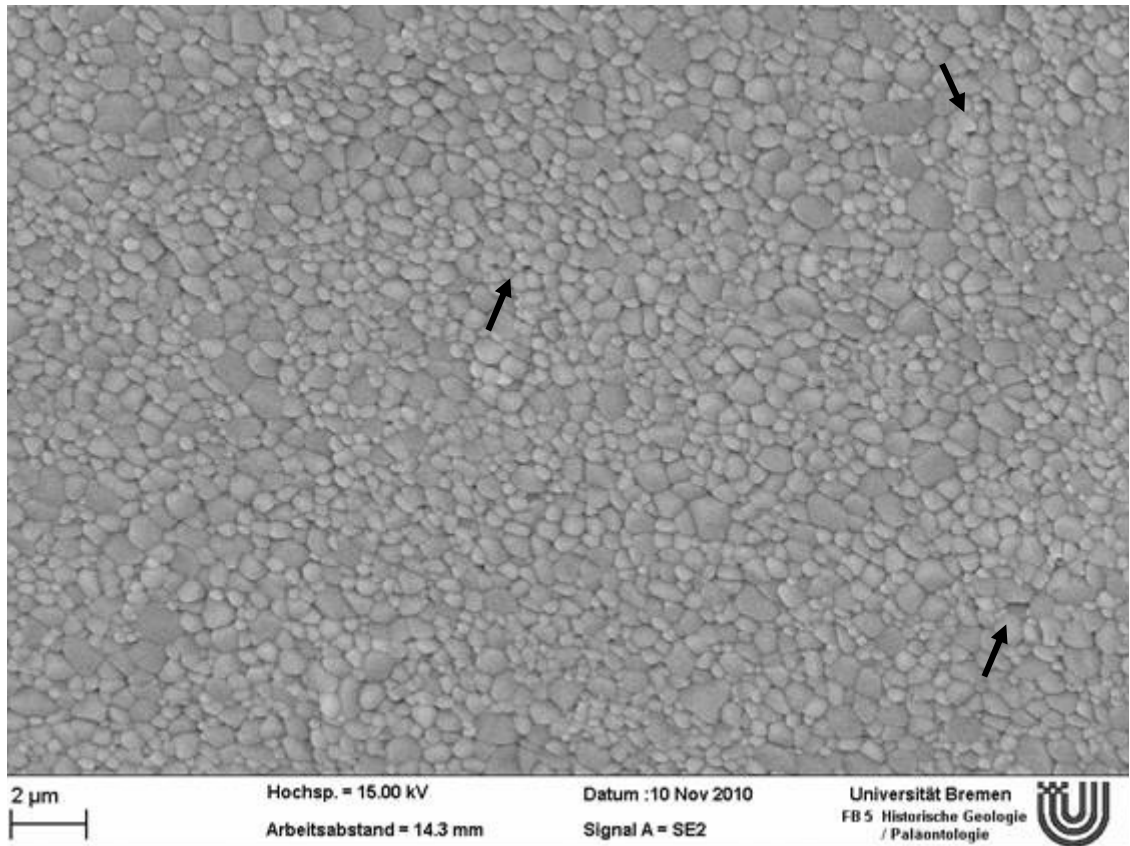
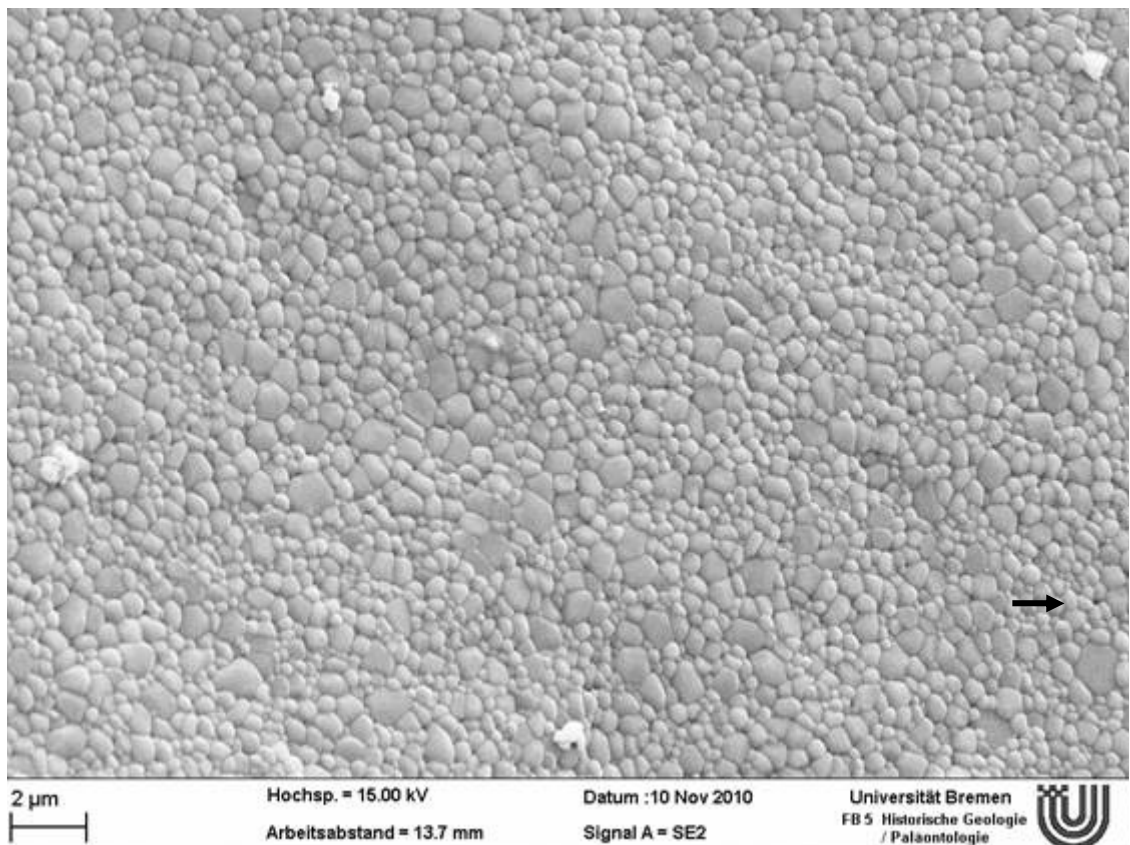


Figura 4.14: Micrografia da superfície de fratura da amostra FCM na rota 2



4.5. Medidas de tamanho de grão e densidade

O tamanho de grão foi estimado pelo método do intercepto com o auxílio do Software Lince. A densidade foi obtida pelo método de Archimedes.

Na tabela 4.1 são apresentados os resultados da densidade relativa e do tamanho médio de grão, bem como os desvios padrões para cada material sinterizado em todas as rotas de sinterização em dois passos propostas neste trabalho.

Tabela 4.1: Resultados da densidade relativa e do tamanho médio de grão para cada material sinterizado nas rotas de TSS modificadas.

Amostras	Condição de Sinterização			Densidade Relativa (%)	Tamanho Médio de Grão (μm)
	Rota	T1	T2		
RHD	1	1300	1200	98,0	0,51 ($\pm 0,019$)
RHD	2	1300	1100	98,6	0,43 ($\pm 0,017$)
FCM	1	1300	1200	92,5	0,44 ($\pm 0,017$)
FCM	2	1300	1100	91,2	0,37 ($\pm 0,010$)

Para as amostras RHD (micrométricas), as rotas de sinterização em dois passos associadas à compactação isostática foram eficientes em produzir amostras com elevada densidade relativa, em torno de 98%, apresentando resultado satisfatório para a aplicação em eletrólitos de célula a combustível de óxido sólido, pois com densidade relativa superior a 95% não possuem porosidade aberta considerável para permitir que ocorra o cruzamento dos reagentes do anodo para o catodo e vice-versa (REDDY, KARAN, 2005) Além disso, nota-se que houve pequena diferença entre os valores de tamanho médio de grão, os quais foram obtidos entre 0,43 μm e 0,51 μm .

Para as amostras FCM, os valores de densidade relativa obtidos foram em torno de 90%. O valor mais baixo da densidade relativa das amostras FCM pode ser atribuído ao fato de existirem fortes aglomerados e estes possuírem tamanhos significativos. Segundo Ferkel e Hellmig, 1999, dentre os fatores que influenciam na

densidade das amostras sinterizadas, o tamanho de cristalito, tamanho dos aglomerados e área superficial específica são os mais significativos, sendo a presença e o tamanho dos aglomerados de maior influência, pois nos aglomerados existem ligações fortes entre as partículas adjacentes, não são apenas atraídas pelas interações de Van der Waals, as ligações fortes nos pescoços precisam de grandes forças de cisalhamento para que ocorra a clivagem e que elas possam deslizar ocupando espaços vazios durante a compactação, diferente do que ocorre com as partículas que estão apenas sob a influência de interações de Van der Waals, que estão unidas por ligações fracas, o que permite que deslizem umas em relação as outras, ocupando espaços vazios, aumentando a densidade de empacotamento e conseqüentemente aumentando a densidade da amostra após a sinterização (BEDEKAR, et al, 2008).

Além disso, quanto maior for o tamanho dos aglomerados menor será a densidade das amostras, uma vez que há uma redução na área superficial específica, diminuindo a área reativa e fazendo com que os estágios de sinterização tenham início a temperaturas mais altas, comprometendo a densidade das amostras, indicando que deve haver um controle do tamanho dos aglomerados (BEDEKAR, et al, 2008).

Relacionando as micrografias das amostras FCM com os resultados de densidade relativa, torna-se conflitante explicar precisamente o motivo de terem sido obtidos valores menores do que nas amostras RHD, no entanto outra possibilidade para explicar este fato, é que para a preparação das amostras FCM foi usado 0,5 g de pó, enquanto que nas amostras RHD foi usado o dobro de massa, ou seja, 1 g. Isso pode explicar a variação de resultados que estão relacionados ao erro introduzido pela diferença de massa.

Dentro desse contexto, pode-se dizer que, para as amostras FCM, as rotas de sinterização em dois passos associada à compactação isostática foram eficientes em produzir amostras com elevada densidade relativa, em média de 90% da densidade teórica.

A partir da análise dos resultados de densidade e tamanho de grão das amostras sinterizadas nas rotas de TSS 1 e 2, pode-se observar que para as amostras micrométricas (RHD), que foram sinterizadas na rota 1 (maior temperatura no segundo estágio - $T_2 = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) apresentaram maior tamanho de grão, no

entanto a densidade relativa não apresentou variação significativa. Assim, pode-se dizer que nas rotas de TSS 1 e 2 o efeito da temperatura do segundo estágio é eficiente no controle do crescimento dos grãos. Nas amostras nanométricas (FCM), a rota 1, na qual foi utilizada maior temperatura no segundo estágio ($T_2 = 1200\text{ }^\circ\text{C}$) influenciou significativamente no crescimento de grãos e a densificação das amostras, as quais apresentam maiores valores de tamanhos médios de grãos e densidade relativa. Assim, pode-se dizer que nas rotas de TSS 2, com temperatura menor no segundo estágio é eficiente no controle do crescimento dos grãos e na densificação das amostras.

4.6. Espectroscopia de Impedância

4.6.1. Apresentação e análise dos espectros obtidos neste trabalho

A espectroscopia de impedância foi realizada para obter informações sobre a condutividade iônica das amostras. Os resultados das amostras RHD e FCM são apresentados através dos espectros de Nyquist ($Z' \times -Z''$). Nas figuras 4.15 e 4.16 são apresentados os espectros de impedância obtidos a $275\text{ }^\circ\text{C}$, no ar, das amostras RHD e FCM sinterizadas na rota 1, respectivamente. Os espectros de impedância, na faixa de frequência aplicada, permitem a observação dos componentes resistivos do eletrólito por meio dos semicírculos de alta e média frequência, sendo o semicírculo de alta frequência referente a resistividade intragranular (grão) e o semicírculo de média frequência referente a resistividade intergranular (contorno de grão). Em baixa frequência as propriedades estão relacionadas ao eletrodo e não serão abordadas neste trabalho. No detalhe da figura 4.15 e 4.16 é mostrado o circuito equivalente utilizado no ajuste dos dados experimentais, utilizando o software Zview. Os espectros de impedância podem ser interpretados de acordo com o modelo de circuitos elétricos representados por associações em série de elementos de circuito RC (Resistência-Capacitância) submetidos a uma diferença de potencial senoidal. Os circuitos foram usados apenas com a intenção de obter o melhor ajuste e adequar a resistência da amostra.

Figura 4.15: Espectro de impedância da amostra RHD_1 medida a 275 °C

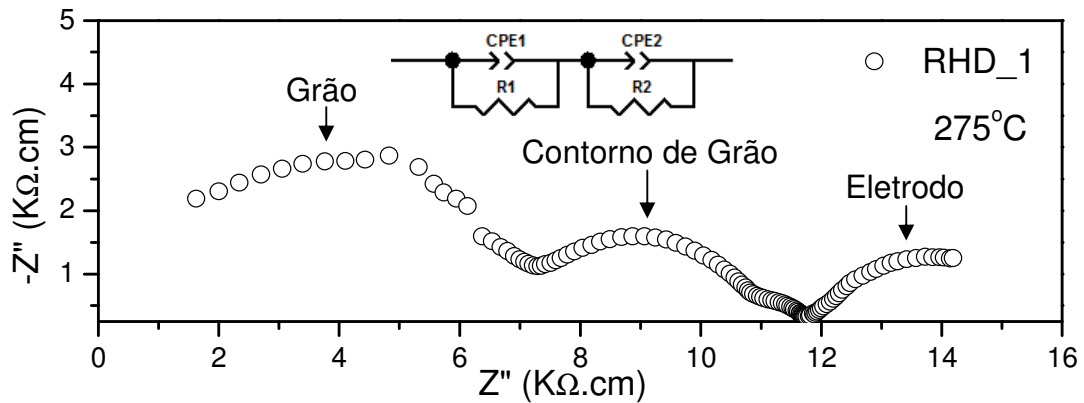
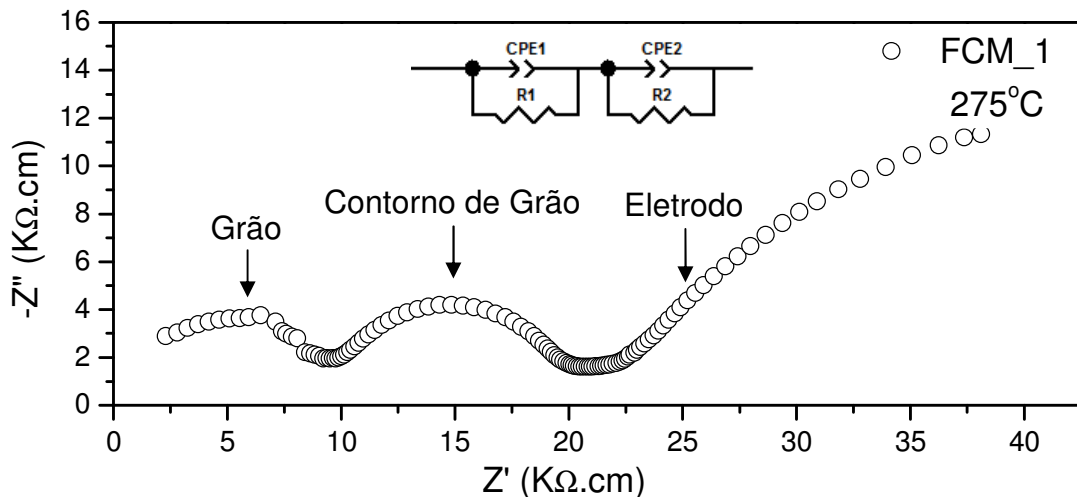


Figura 4.16: Espectro de impedância da amostra FCM_1 medida a 275 °C



Para apresentação dos espectros de impedância característicos de cada rota de sinterização foram escolhidas cinco temperaturas intermediárias (225°C, 275°C, 325°C, 400°C e 600°C) de análise e os espectros foram reunidos em função do material. Os espectros apresentados estão corrigidos quanto ao fator geométrico (dimensões) das amostras para que sejam comparativos.

Os espectros de impedância das amostras RHD a 225 °C, 275 °C e 325 °C em todas as rotas de sinterização TSS são apresentados nas figuras 4.17, 4.18 e 4.19, respectivamente. Pode-se notar a presença de dois semicírculos bem definidos (contribuições da condutividade no grão e no contorno do grão), sendo o semicírculo referente ao grão levemente maior que o semicírculo referente ao contorno de grão. Assim, há o indicativo de que em baixas temperaturas a condutividade ocorre preferencialmente através do contorno de grão.

Figura 4.17: Espectro de impedância da amostra RHD obtidas em 225 °C

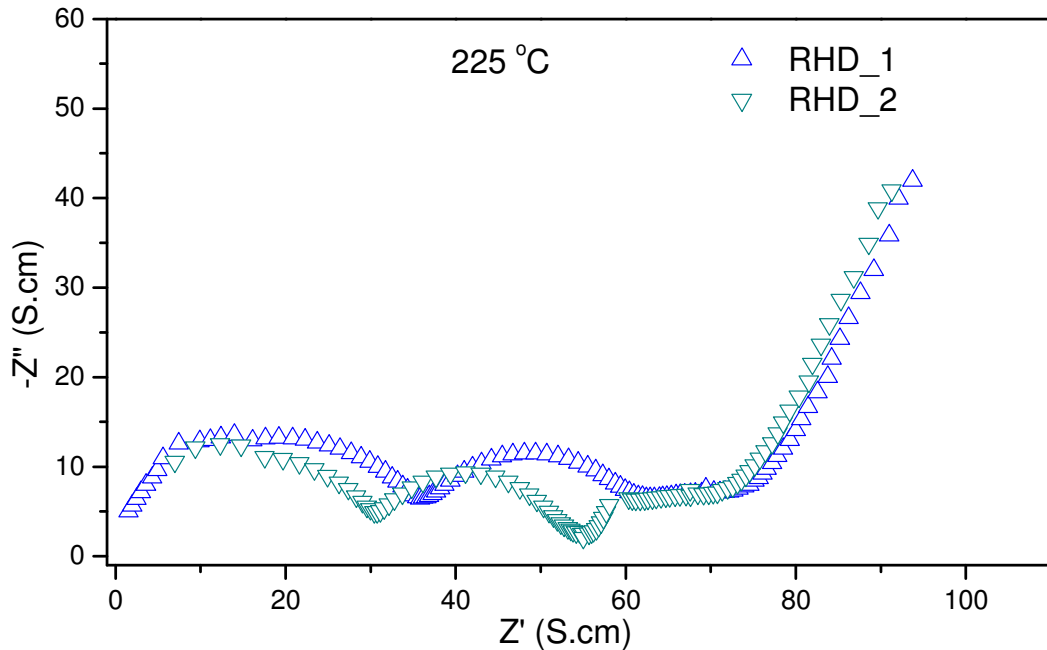


Figura 4.18: Espectro de impedância da amostra RHD obtidas em 275 °C

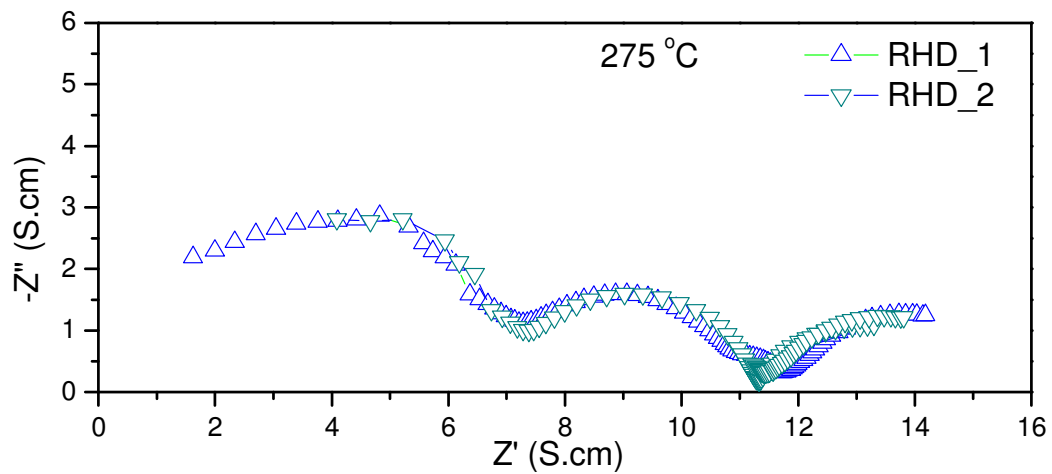
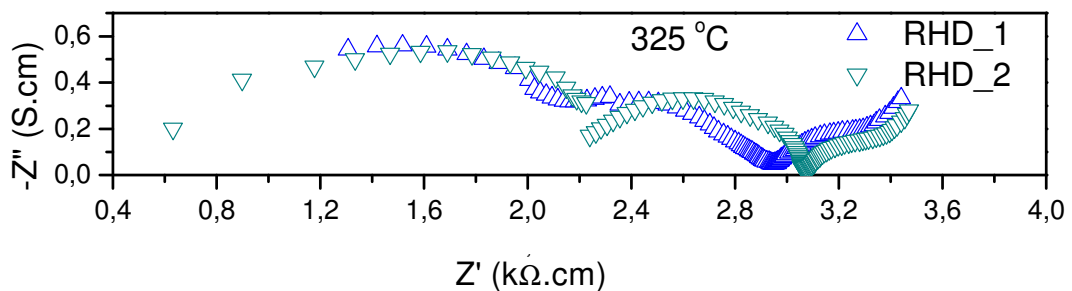


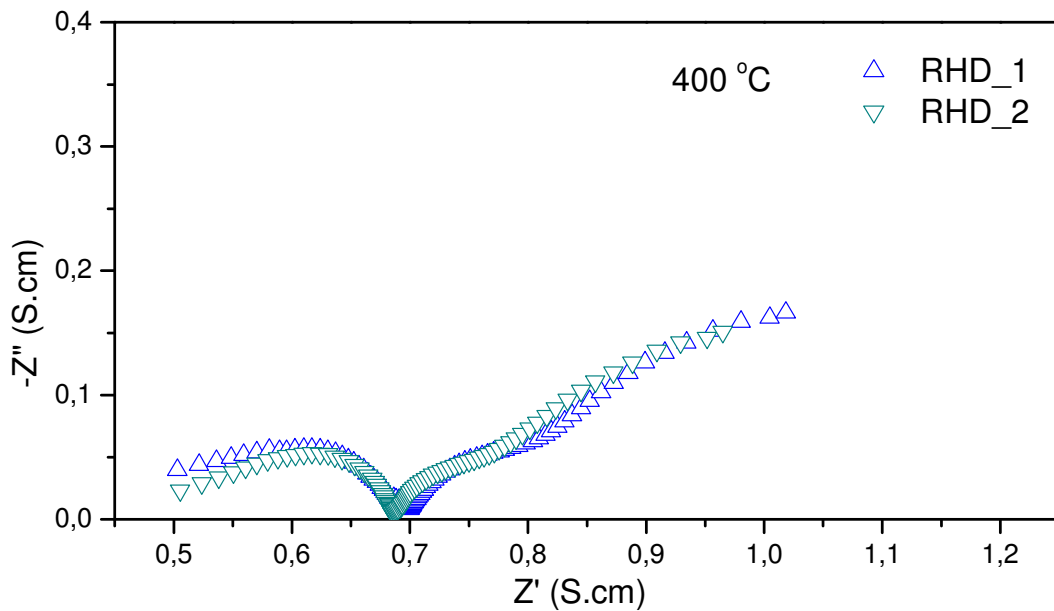
Figura 4.19: Espectro de impedância da amostra RHD obtidas em 325 °C



No espectro a 400 °C apresentado na figura 4.20, nota-se que as resistências das amostras apresentam-se próximos e não é mais possível observar a presença

do semicírculo do grão. Com o aumento da temperatura de análise pode-se observar que existe apenas o semicírculo do eletrodo. De acordo com Fuentes, Baker, 2008, os semicírculos desaparecem devido ao efeito no espectro da indutância que é gerado no equipamento que são realizadas as medidas de espectroscopia de impedância.

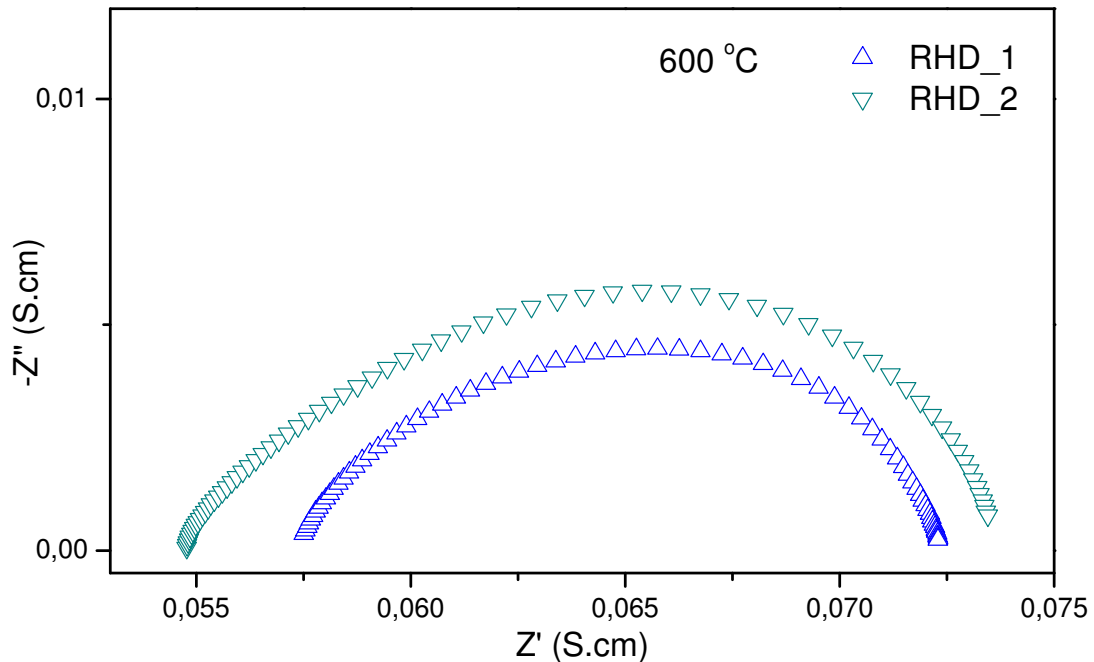
Figura 4.20: Espectro de impedância da amostra RHD obtidas em 400 °C



No espectro a 600 °C apresentado na figura 4.21, nota-se que com o aumento da temperatura de análise, o semicírculo do contorno de grão torna-se ligeiramente menor, até que some totalmente, ou seja, em altas temperaturas a resistividade é dominada pelo grão, o que está de acordo com publicações referentes a eletrólitos à base de céria (LAPA, 2008), (CHRISTIE, VAN BERKEL, 1996), (GERHARDT, NOWICK, 1986), (HARA, et al, 2008). Neste caso o intercepto do semicírculo com o eixo real (Z') é considerado a resistência total.

Além disso, é possível notar que a amostra sinterizada na rota 1 apresenta maior condutividade total. Este fato deve-se ao favorecimento do crescimento de grão ($0,51 \mu\text{m}$) devido ao maior aporte de energia utilizado na rota de TSS 1, como consequência há a diminuição da área de superfície interfacial por unidade de volume (LAPA et al, 2009).

Figura 4.21: Espectro de impedância da amostra RHD obtidas em 600 °C



Os espectros de impedância das amostras FCM a 225 °C, 275 °C e 325 °C em todas as rotas de sinterização são apresentados nas figuras 4.22, 4.23 e 4.24, nota-se a presença de dois semicírculos bem definidos (contribuições da condutividade no grão e no interior do grão), sendo o semicírculo referente ao contorno de grão maior que o semicírculo referente ao do grão. Nessas temperaturas a amostra referente a sinterização realizada na rota 1 apresenta menor resistência. De acordo com a literatura (LAPA, 2009), este fato deve-se a esta amostra apresentar maior densificação (densidade relativa de 92%), pois com a diminuição da porosidade, também diminui o bloqueio de transporte de íons, facilitando a condutividade pela microestrutura.

Figura 4.22: Espectro de impedância da amostra FCM obtidas em 225 °C

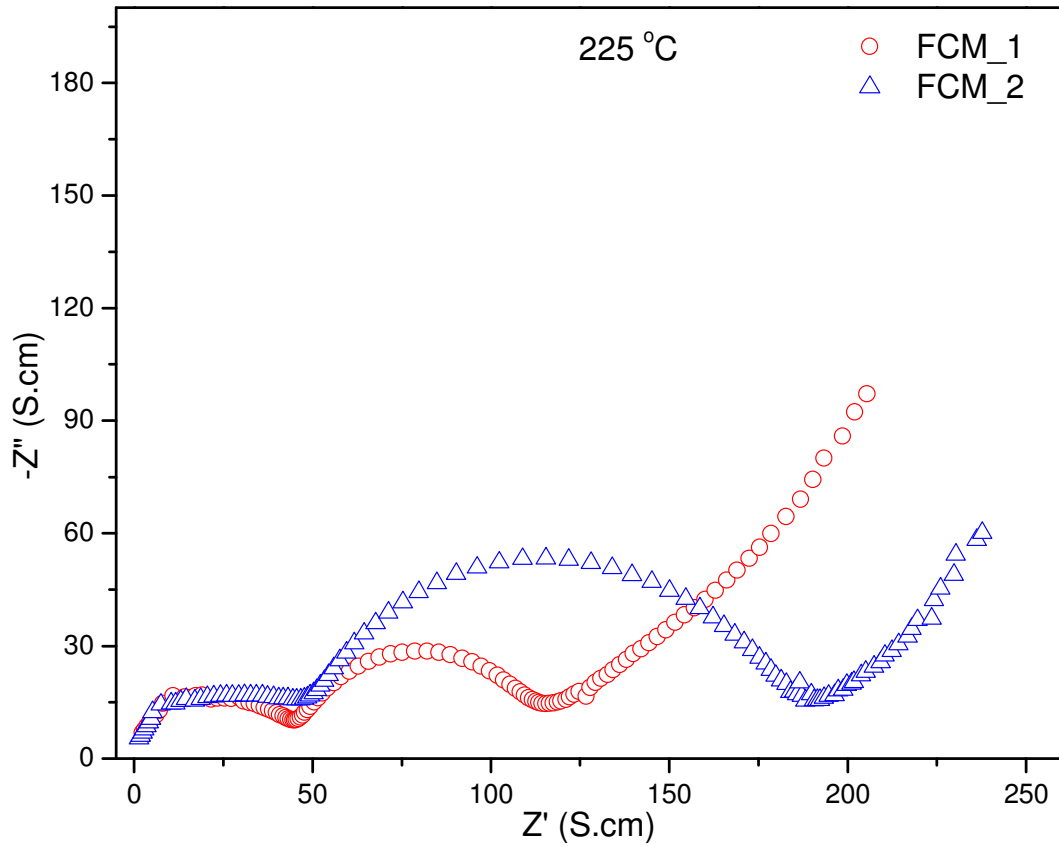


Figura 4.23: Espectro de impedância da amostra FCM obtidas em 275 °C

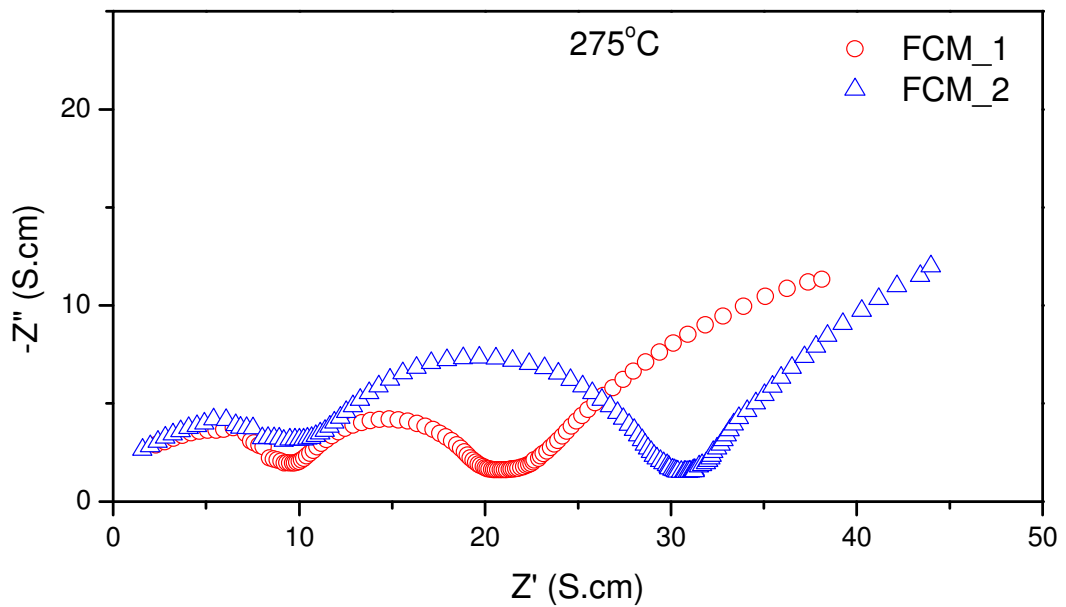
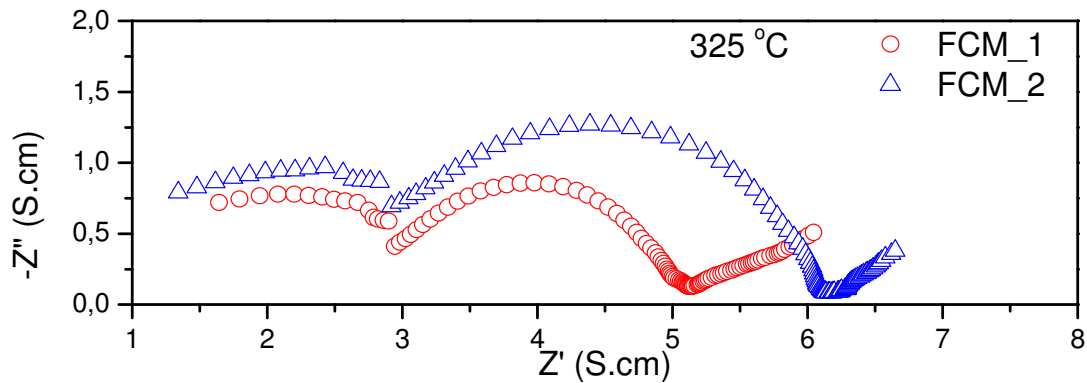
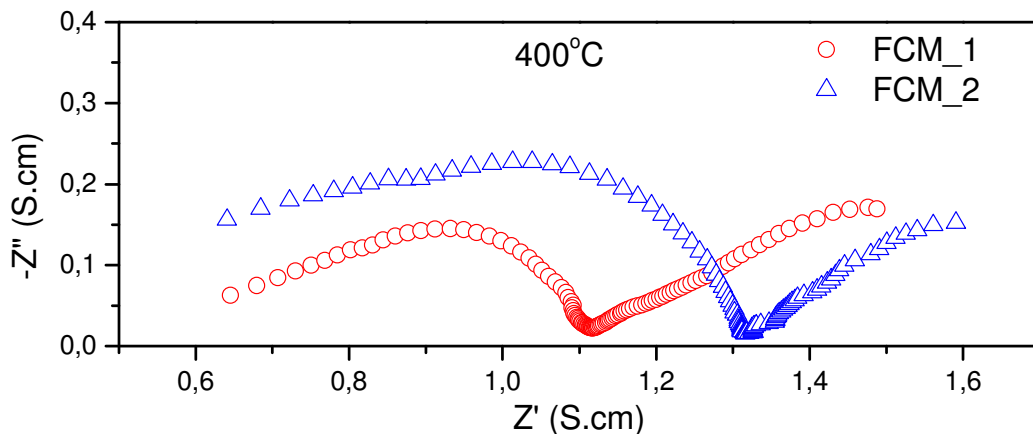


Figura 4.24: Espectro de impedância da amostra FCM obtidas em 325 °C



No espectro a 400 °C apresentado na figura 4.25, nota-se que não é mais possível observar a presença do semicírculo referente à contribuição do grão. Além disso, a amostra que apresenta maior valor de densidade relativa, referente a rota de TSS 1, ou seja, na qual foi usada maior aporte de energia, apresentam menor resistência, conseqüentemente maior condutividade devido a diminuição do efeito de bloqueio de transportes de íons nas amostras com menor porosidade.

Figura 4.25: Espectro de impedância da amostra FCM obtidas em 400 °C

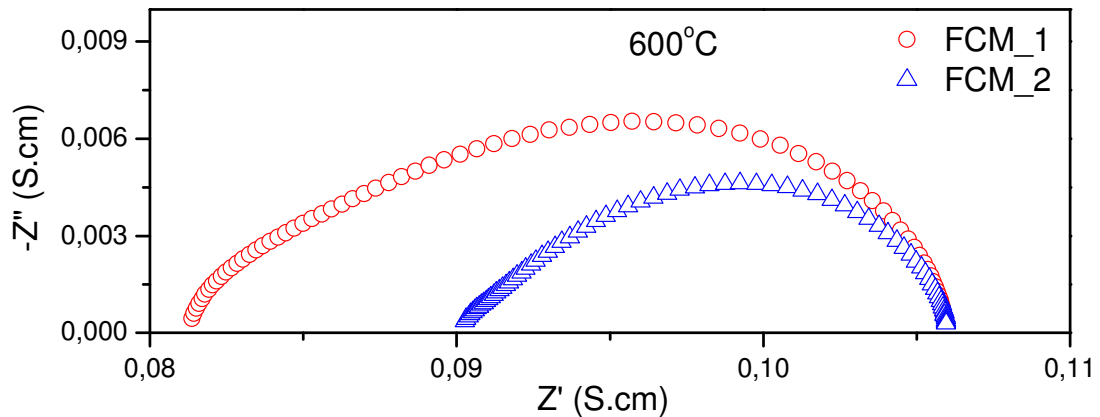


No espectro a 600 °C apresentado na figura 4.26, nota-se que com o aumento da temperatura de análise, o semicírculo do contorno de grão some totalmente, ou seja, em altas temperaturas a resistividade é dominada pelo grão. Neste caso o intercepto do semicírculo com o eixo real (Z') é considerado a resistência total.

Além disso, é possível notar que a amostra sinterizada na rota de TSS 1 apresenta maior condutividade total. Este fato deve-se ao maior aporte de energia

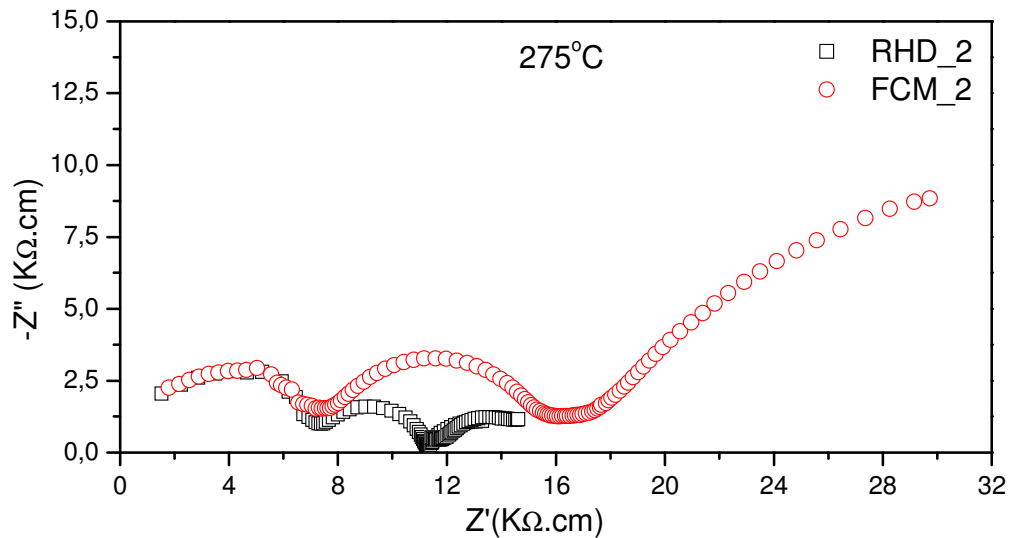
utilizado na rota de TSS 1, favorecendo, principalmente, o crescimento de grão ($0,44\ \mu\text{m}$). Como consequência há a diminuição da área de superfície interfacial por unidade de volume (LAPA et al, 2009).

Figura 4.26: Espectro de impedância da amostra FCM obtidas em $600\ ^\circ\text{C}$



Adicionalmente, a comparação dos diagramas de impedância para as amostras RHD_2 e FCM_2 medido em $275\ ^\circ\text{C}$ está representado na figura 4.27. Nota-se que a amostra RHD_2 apresenta maior condutividade do grão e do contorno de grão. Alguns trabalhos citam o efeito do contorno de grão (LAPA, 2008), (HUI, et al, 2007), (HARA, et al, 2008) referindo-se à elevada resistência observada nas cerâmicas a base de céria, onde atribuem que no contorno de grão a resistividade é maior que no interior do grão. Estando de acordo com o fato de que a amostra RHD_2 possuir maior tamanho médio de grãos ($0,43\ \mu\text{m}$) em comparação com a amostra FCM_2 ($0,37\ \mu\text{m}$), conseqüentemente existe menor densidade de contornos de grão, e maior área de interior de grãos, o que pode levar facilitar o movimento das cargas iônicas no interior dos grãos das amostras.

Figura 4.27: Espectro de impedância da amostra RHD e FCM sinterizadas na rota 2 a 275°C



4.6.2. Cálculo da condutividade elétrica e energia de ativação

Os valores de condutividade do grão (σ_G) e contorno de grão (σ_{CG}) nas temperaturas de 275°C, 325°C e 350 °C foram calculados e são apresentados na tabela 4.2. Nota-se que os valores das σ_G e σ_{CG} das amostras RHD são superiores aos valores de σ_G e σ_{CG} das amostras FCM em todas as temperaturas medidas, estando de acordo com o comportamento das curvas de impedância mostrada na figura 6.36. Além disso, à medida que a temperatura de análise aumenta, os valores de σ_G e σ_{CG} aumentam.

De forma geral, o efeito do tamanho de grão na condutividade só pode ser observado quando o tamanho de grão é menor que 100 nm. Isso explica o fato de não haver uma linha de tendência de comportamento para as amostras deste trabalho, uma vez que todas apresentam tamanhos de grãos maiores que 100 nm (HUI, ET AL, 2007)

Foram obtidos resultados comparáveis com alguns resultados da literatura (LAPA, 2008), nos quais, foram usadas rotas de TSS com maior aporte de energia e foram obtidas amostras com tamanho médio de grão similar a algumas amostras deste trabalho, aproximadamente 0,36 μm . Comparando-se os resultados de condutividade de grão e de contorno de grão das amostras RHD, foi possível

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

observar valores de condutividade de grão e de contorno de grão superiores nas temperaturas medidas.

Tabela 4.2: Valores da condutividade de grão e condutividade do contorno de grão nas temperaturas de 275 °C, 325 °C e 350 °C e comparação com literatura.

Amostra	Tam. médio de grão (μm)	ρ relativa (%)	σ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)					
			σ_{G}		σ_{CG}		σ_{G}	
			275°C		325 °C		350 °C	
RHD_1	0,51	98	0,14	0,24	0,47	1,17	0,61	8,37
RHD_2	0,43	98	0,13	0,27	0,38	2,01	0,74	2,57
FCM_1	0,44	92	0,10	0,09	0,31	0,55	0,67	0,78
FCM_2	0,37	91	0,05	0,09	0,36	0,30	0,55	0,51
1450/1150 – 5h (LAPA, 2008)	0,36	94	0,11	0,14	0,27	0,39	0,43	0,62

Na temperatura de 600°C, os semicírculos de grão e contorno de grão não existem mais, assim é calculada a condutividade total da amostra, os quais são apresentados na tabela 4.3. Pode-se observar que entre as amostras do mesmo material os valores de condutividade total são similares, diferindo apenas de um material para outro. Além disso, foi possível notar que para todas as amostras foram obtidos valores maiores que uma das referências usadas para este trabalho (LAPA, 2008)

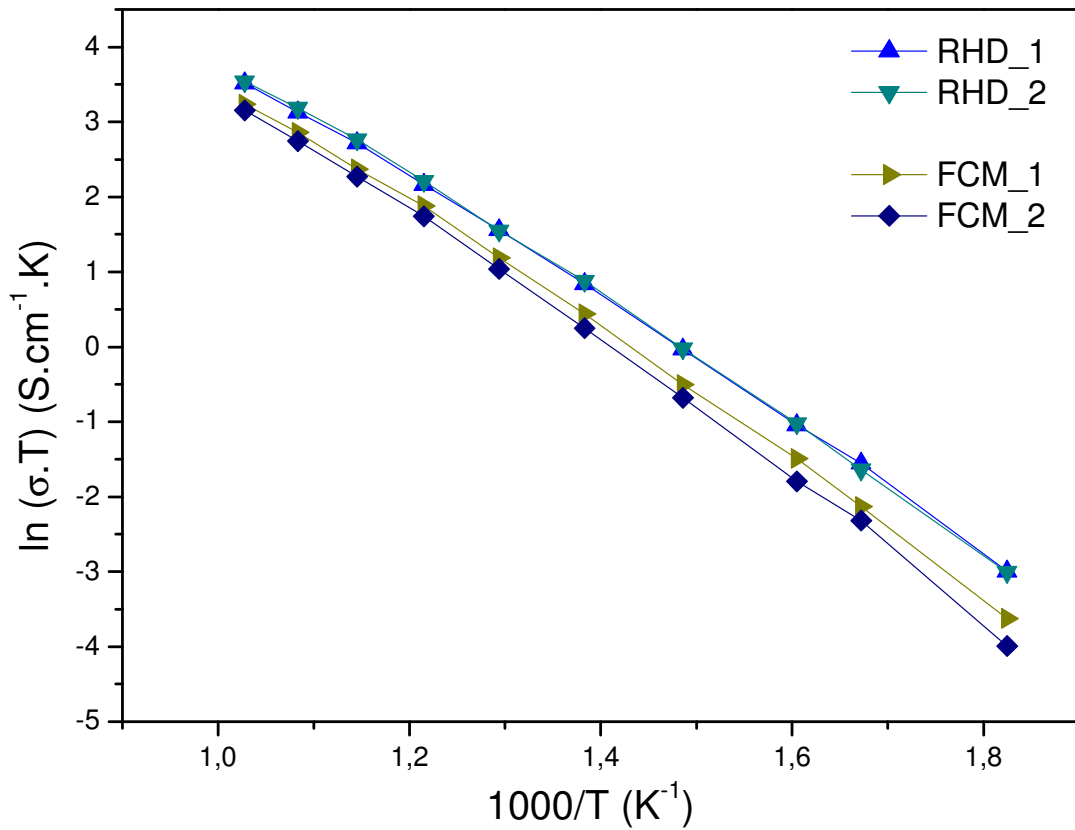
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.3: Valores da condutividade de total na temperatura de 600°C e comparação com literatura.

Amostra	Tam. médio de grão (µm)	Densidade Relativa (%)	σ_T (S.cm)
RHD_1	0,51	98	$1,7 \times 10^{-2}$
RHD_2	0,43	98	$1,8 \times 10^{-2}$
FCM_1	0,44	92	$1,2 \times 10^{-2}$
FCM_2	0,37	91	$1,1 \times 10^{-2}$
1450/1150 – 5h LAPA, 2008	0,36	94	$0,7 \times 10^{-2}$

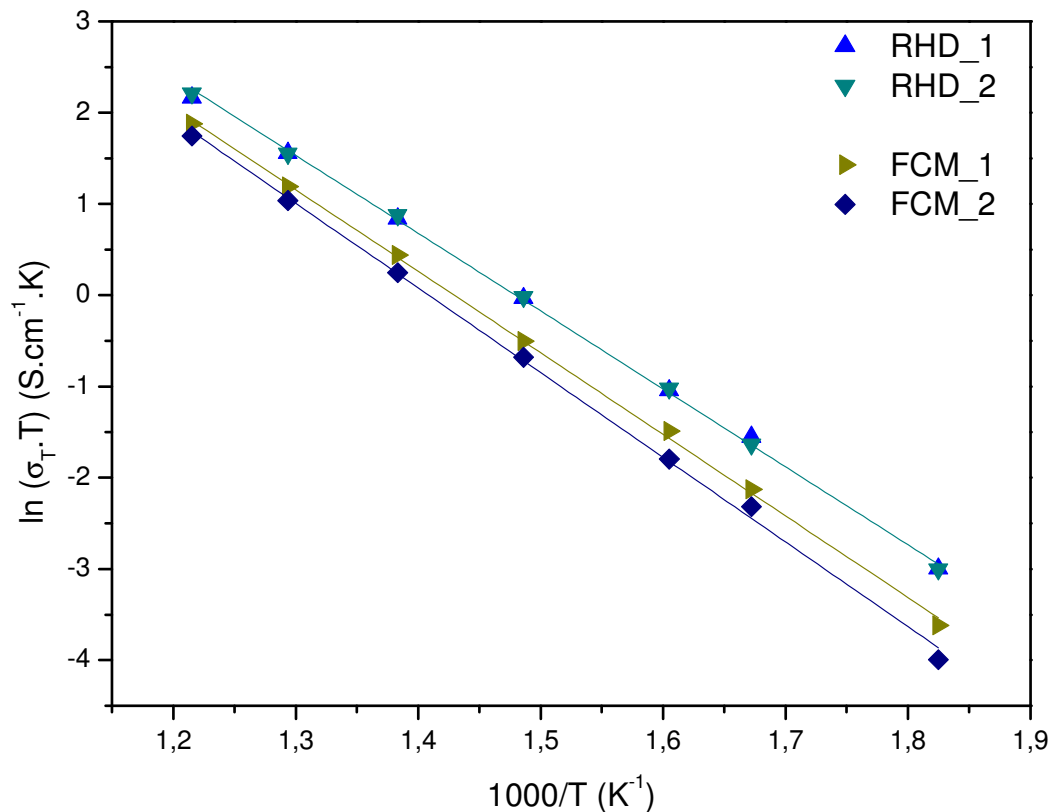
O gráfico de Arrhenius é mostrado na figura 4.28, onde é representado o comportamento da condutividade total das amostras RHD e FCM em todas as rotas de sinterização. Comparando-se as amostras RHD, nota-se que todas apresentaram comportamento similar, além de apresentarem condutividade iônica total superior a das amostras FCM. Este comportamento fica evidente em toda faixa de temperatura. Entre as amostras FCM, pode-se observar que existe uma pequena diferença entre as mesmas, principalmente na faixa de temperatura mais baixa. Além disso, nota-se que a amostra FCM_1 apresenta maior condutividade iônica que a amostra FCM_2. Este comportamento pode ser observado em toda faixa de temperatura e indica que as amostras com maiores tamanhos médios de grão e maiores valores de densidade relativa apresentaram maior condutividade iônica total.

Figura 4.28: Gráfico de Arrhenius da condutividade total



No gráfico de Arrhenius a temperaturas mais baixas (275°C a 550°C) mostrado na figura 4.29, pode-se observar com maior clareza a influência da densidade na condutividade iônica das amostras FCM, onde podemos notar que a amostra com maior densidade apresenta maior condutividade.

Figura 4.29: Gráfico de Arrhenius da condutividade total em baixa temperatura 275 °C a 550 °C



Em altas temperaturas (600 °C a 700 °C) nota-se que o comportamento do gráfico de Arrhenius (figura 4.30) é similar ao gráfico em baixas temperaturas, ou seja, amostra com maior densidade apresenta a curva de condutividade acima das demais. No entanto nota-se que em torno de 650 °C, entre as amostras com menor densidade há uma inversão na curva.

Nos gráficos de Arrhenius da condutividade do grão para as amostras RHD e FCM, figuras 4.31 e 4.32. São apresentados também os gráficos de Arrhenius para o contorno de grão para as amostras RHD e FCM nas figuras 4.33 e 4.34. Pode-se notar o mesmo comportamento observado na condutividade total, ou seja, as amostras com maiores valores de densidade relativa mostram maiores condutividades de grão e de contorno de grão.

Figura 4.30: Gráfico de Arrhenius da condutividade total em alta temperatura 600 °C a 700 °C

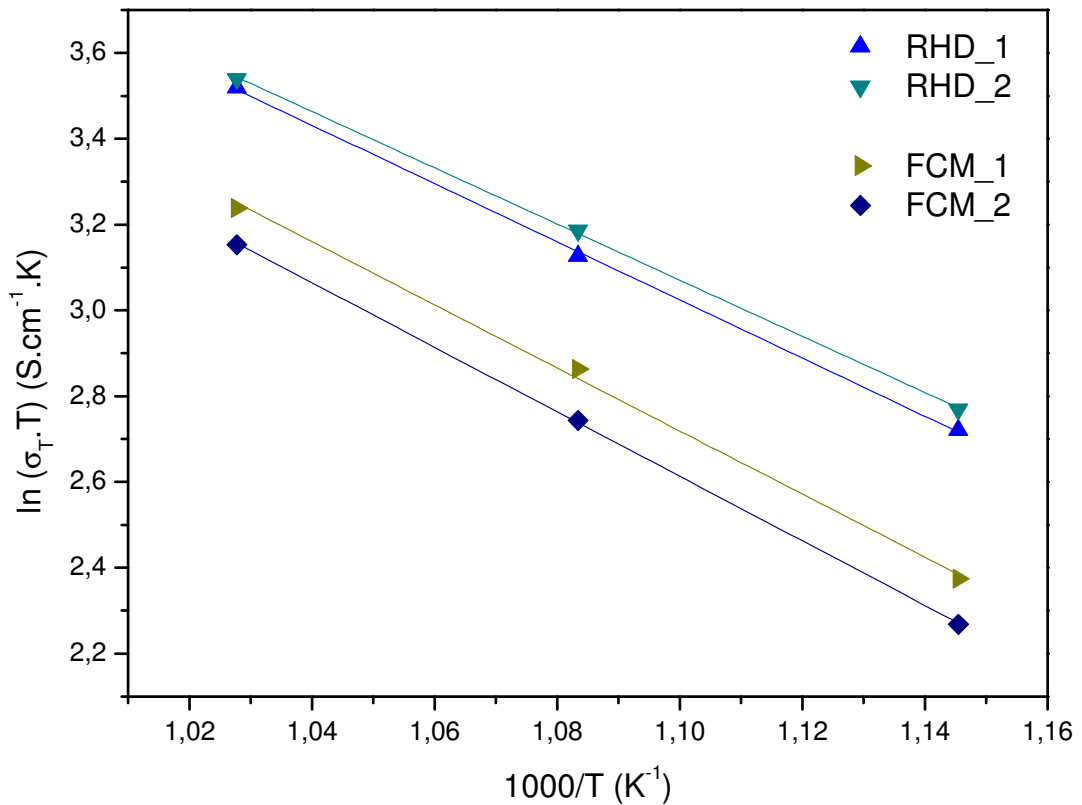


Figura 4.31: Gráfico de Arrhenius para o grão para as amostras RHD em baixas temperaturas.

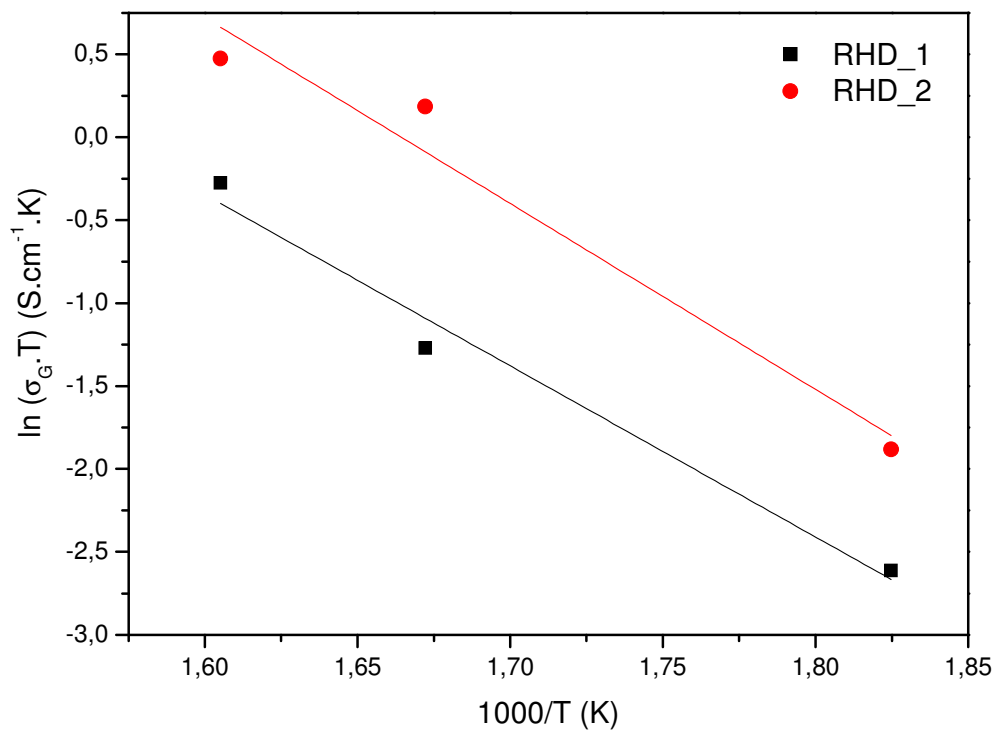


Figura 4.32: Gráfico de Arrhenius para o grão para as amostras FCM em baixas temperaturas.

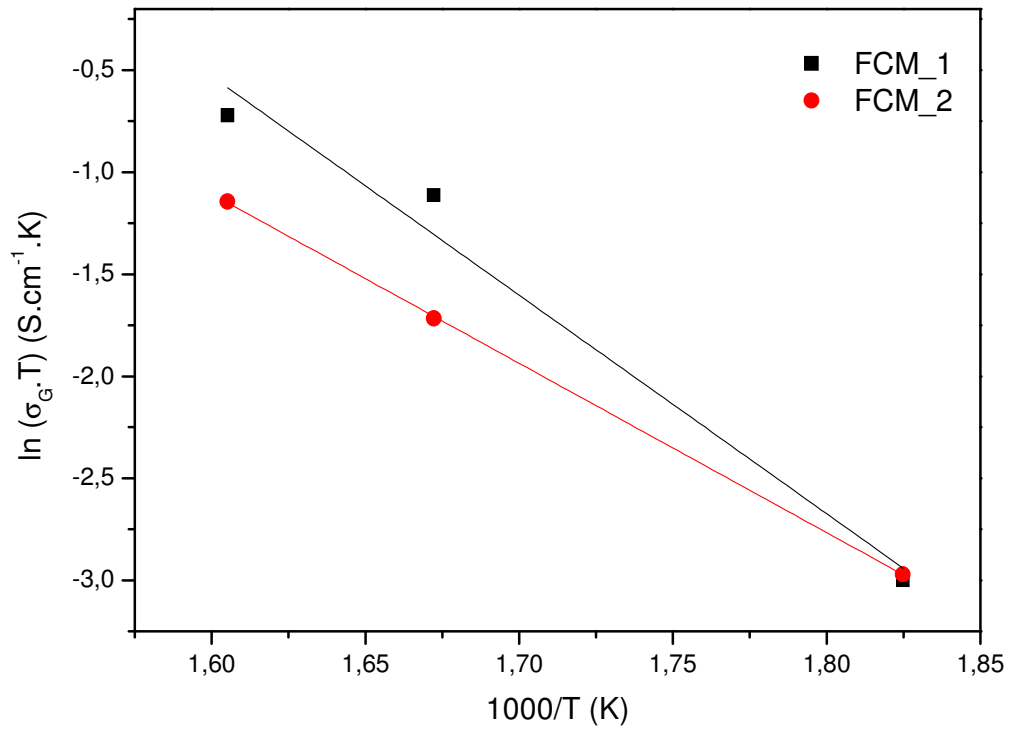


Figura 4.33: Gráfico de Arrhenius do contorno de grão para as amostras RHD em baixas temperaturas

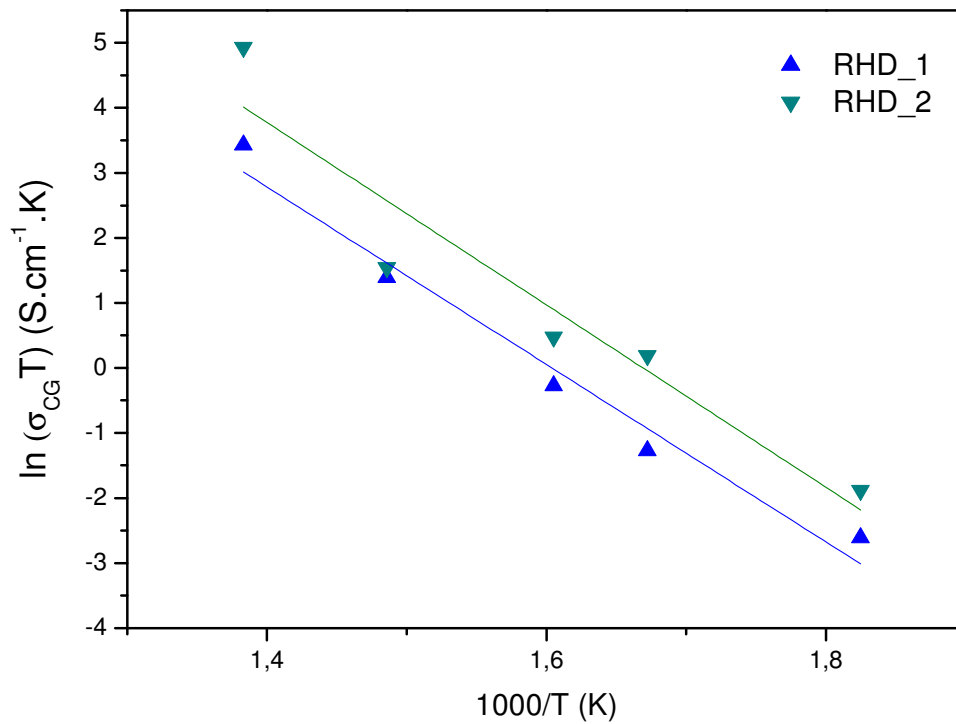
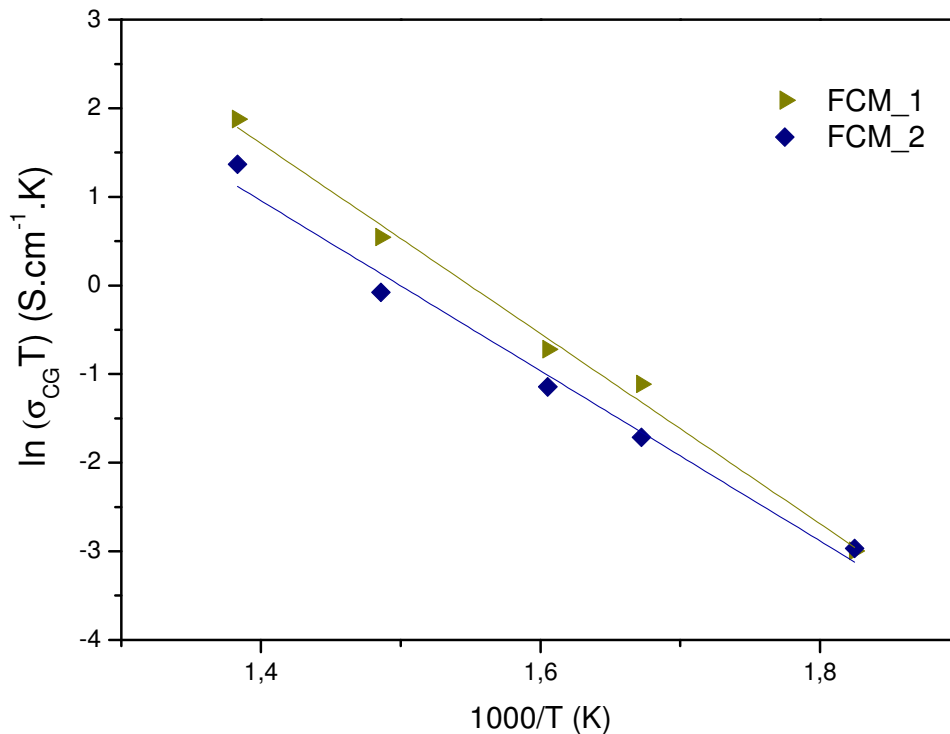


Figura 4.34: Gráfico de Arrhenius do contorno de grão para as amostras FCM em baixas temperaturas.



A energia de ativação foi calculada com base na condutividade total, condutividade do grão e do contorno de grão. Os resultados são apresentados na tabela 6.4. Pode-se notar que os valores estão de acordo com dados obtidos na literatura (HUI, et al, 2007), onde são relatados valores de energia de ativação nos contornos de grão na faixa de 0,82 eV a 1,17 eV, o que é significativamente maior que os valores de energia de ativação encontrados para o grão, os quais estão na faixa de 0,46 eV a 1,00 eV.

Os menores valores de energia de ativação estão relacionados ao aumento da concentração de vacâncias de oxigênio, conseqüentemente a maior condutividade iônica. Desta forma pode-se observar que entre as amostras RHD houve significativa variação na energia de ativação do grão, onde nota-se que a amostra RHD_2 apresentou menor valor. Além disso, os valores estão abaixo da média encontrados por Lenka et al, 2010, em torno de 0,94 eV Estes valores levam ao indicativo que a amostra RHD_2 apresenta maior condutividade iônica.

Nas amostras FCM, os valores de energia de ativação encontram-se maiores que os da amostra RHD. Na amostra FCM_1 o valor da energia de ativação é

compatível com resultados obtidos por Khakpour, et al, 2012, em torno de 0,72 eV a 0,75 eV para o grão e 0,92 e 0,96 eV para o contorno de grão (KHAKPOUR, et al, 2012).

A partir dos valores de energia de ativação calculados, há o indicativo de que para a amostra FCM_1 existe maior número de vacâncias de oxigênio, consequentemente apresentando maior condutividade no contorno de grão e maior condutividade total, como mostrado na tabela 4.3.

Para os valores da energia de ativação total, nota-se que todas as amostras RHD apresentam menor energia de ativação quando comparadas as amostras FCM, este fato é esperado diante dos demais resultados que mostram que a condutividade iônica das amostras RHD são maiores que das amostras FCM.

Tabela 4.4: Valores da energia de ativação do grão, do contorno de grão e total, calculados de 275 °C a 700°C.

Amostra	Energia de Ativação (eV)		
	Grão 275°C a 350°C	Contorno de Grão 275°C a 450°C	Total 275°C a 700°C
RHD_1	0,62	1,17	0,70
RHD_2	0,46	1,20	0,71
FCM_1	0,75	0,92	0,73
FCM_2	1,00	0,82	0,76

De forma geral, foi possível observar a efeito da temperatura e das isotermas das rotas de sinterização TSS aplicadas neste trabalho. Foi possível notar que as rotas de TSS utilizadas, nas quais foram aplicadas maior temperatura em um dos estágios, foi mais influente na densificação e no crescimento de grão das amostras. Adicionalmente, as amostras que apresentaram maior densificação e maiores tamanhos médios de grãos apresentaram melhores condutividades de grão, de contorno de grão e total.

Além disso, notou-se que com menores aportes de energia foi possível obter amostras densas e com propriedades elétricas, em alguns casos, compatíveis e até melhores que resultados da literatura.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e discutidos neste trabalho, foi possível obter amostras de céria dopada com gadolínia através da técnica de sinterização em dois passos, utilizando rotas modificadas. As amostras apresentam características e propriedades necessárias para serem aplicadas como eletrólitos de células a combustível de óxido sólido.

O pó nanométrico (FCM), em comparação com o pó micrométrico (RHD), apresenta melhor sinterabilidade devido ao fato do pó nanométrico possuir elevada área superficial específica, o que facilita os mecanismos de difusão superficial, nos contornos de grão e volumétrico, favorecendo a total densificação em temperaturas mais baixas.

As rotas de sinterização em dois passos propostas associadas à compactação isostática foram eficientes em produzir amostras de céria dopada com gadolínia com elevada densidade, tanto para as amostras micrométricas (RHD), com densidade relativa em torno de 98% da densidade teórica, bem como para as amostras nanométricas (FCM), com densidades relativas em torno de 90% da densidade teórica.

Em todas as rotas de sinterização propostas foram obtidos tamanhos de grãos menores que $1\mu\text{m}$. Para as amostras RHD os valores obtidos foram entre $0,43\mu\text{m}$ e $0,51\mu\text{m}$ e para as amostras FCM os valores obtidos foram entre $0,37\mu\text{m}$ e $0,44\mu\text{m}$.

Na rota 1 de sinterização em dois passos, na qual é utilizada a temperatura de $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em T2, foram obtidos maiores tamanhos médios de grão, isto indica que a rota na qual é utilizada maior temperatura de isoterma, influencia mais significativamente no crescimento e na heterogeneidade do tamanho médio de grão.

A condutividade do grão (σ_G) e do contorno de grão (σ_{CG}) e condutividade total das amostras RHD são superiores aos valores de σ_G , σ_{CG} e condutividade total das amostras FCM em todas as temperaturas medidas. Isto indica que a condutividade acontece preferencialmente através dos grãos.

A energia de ativação das amostras RHD apresentam valores menores do que as amostras FCM, estando de acordo com o conjunto de resultados que

mostram que amostras mais densas e com menos densidade de contornos de grão apresentam maior condutividade, sendo o caso das amostras RHD.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de preencher as lacunas que ainda existem a cerca deste tema, a seguir serão relacionadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Propor novas rotas de sinterização em dois passos onde sejam utilizadas temperaturas mais baixas;
- Realizar diferentes formas de sinterização nos pós micrométricos e nanométricos e avaliar seus resultados;
- Avaliar de forma minuciosa a presença de impurezas nos contornos de grãos das amostras;
- Realizar medidas de espectroscopia de impedância em diferentes atmosferas com o objetivo de avaliar a influencia da pressão parcial de oxigênio;
- Realizar análises de DRX em altas temperaturas para avaliar possíveis variações no parâmetro de rede;
- Realizar medidas de dureza e resistência mecânica;
- Avaliar os mecanismos de sinterização;
- Comparar os resultados obtidos a partir das rotas modificadas de sinterização em dois passos com resultados da sinterização convencional.

REFERÊNCIAS

- BADWAL, S. P. S., FOGER, K.; Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review. *Ceramics International*, 22, 257-265, 1996.
- BAUERLE, J. E., HRIZO, J.; INTERPRETATION OF THE RESISTIVITY TEMPERATURE DEPENDENCE OF HIGH PURITY $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}$. *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 30, 565-570, 1969
- BEDEKAR, V., CHAVAN, S.V., GOSWAMI, M., KOTHIYAL, G.P., TYAGI, A.K.; Dilatometric studies on nano-crystalline ceria: Powder properties-sintering correlation. *Journal of Alloys and Compounds*, 459, 477–480, 2008
- BELOUSOV, V.V.; Surface ionics: A brief review. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 3459–3467, 2007
- BRIAN C. H. S., HEINZEL, A.; Materials for fuel-cell technologies. *Insight Review Articles*, 2001
- CALLISTER, W. D.; Uma introdução a Ciência e Engenharia dos Materiais, Editora LTC, 5ª edição, 2002
- CARRETTE, L., FRIEDRICH, K. A., STIMMING, U.; Fuel Cells - Fundamentals and Applications. *Fuel Cells*, 1, 2001
- CHEN, I.-W., WANG, X.-H.; Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature*, 404, 168–171, 2000.
- CHRISTIE, G. M., VAN BERKEL, F. P. F.. Microstructure - ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes, *Solid State Ionics*, 83, 1996, 17–27
- COSTA, F. A. ; Silva Jr, J.F.; SILVA, A. G. P., GOMES, U. U., ALVES Jr, C.; Sintering under plasma of a Ta 20%Cu composite powder prepared by high energy milling. *International Journal of Refractory & Hard Metals*, v. 26, p. 207-211, 2008
- CULLITY, B. D.; Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley Publishing Company Inc. Second Edition. United States of America. p 99-106, 1977
- FERGUS, J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 162, 30–40, 2006
- FERKEL, H., HELLMIG, R.J.; Effect of nanopowder deagglomeration of the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behavior. *Nano Structured Materials*, Vol. 11, No. 5, pp. 617–622, 1999
- FLORIO, D. Z., FONSECA, F. C., MUCCILLO, E. N. S., MUCCILLO, R.; Materiais cerâmicos para células a combustível *Cerâmica*, 50, 275-290, 2004

REFERÊNCIAS

FLORIO, D. Z.; ESPOSITO, V.; TRAVERSA, E.; MUCCILLO, R.; FONSECA, F. C. Master sintering curve for Gd-doped CeO₂ solid electrolytes. *J. Therm. Anal Calorim* 97, 143–147, 2009

FONSECA, F. C.; Relações microestrutura-propriedades elétricas de compósitos cerâmicos à base de zircônia. Tese. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2001

FUENTES, R. O., BAKER, R. T.; Structural, morphological and electrical properties of Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} prepared by a citrate complexation method. *Journal of Power Sources* 186, 268–277, 2009

FUENTES, R.O., BAKER, R.T.; Synthesis and properties of Gadolinium-doped ceria solid solutions for IT-SOFC electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 3480-3484, 2008

GERHARDT, R., NOWICK, A. S.; Grain boundary effect in ceria-doped with trivalent cations: I, Electrical measurements. *Journal of the American Ceramic Society*, 69, 9, 641–646, 1986

GERMAN, R. M. Consolidation principles and process molding. *ASM Handbook Powder Met. Tech. and Applications - Materials Park, OH*, v. 7, p. 437-452, 1998

GOMES, U. U.; Tecnologia dos Pós: Fundamentos e Aplicações. Editora Universitária da UFRN, Natal-RN, 1995

GOODENOUGH, J. B. Oxide-ion conductors by design. *Ceramic technology. NATURE*, 404, 2000

GROSSO, R. L.; Densificação e condutividade elétrica da zircônia-escândia-céria. Dissertação. IPEN, São Paulo, 2012

GROVER, V., TYAGI, A.K.; Phase relations, lattice thermal expansion in CeO₂–Gd₂O₃ system, and stabilization of cubic gadolínia. *Materials Research Bulletin*, 39, 859 – 866, 2004

HAN, M., TANG, X., YIN, H., PENG, S.; Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs. *Journal of Power Sources*, 165, 757–763, 2007

HARA, A., HIRATA, Y., SAMESHIMA, S., MATSUNAGA, N., HORITA, T., Grain size dependence of electrical properties of Gd-doped ceria. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116, 291–297, 2008

HAYASHI, H., SAGAWA, R., INABA, H., KAWAMURA, K., Molecular dynamics calculations on ceria-based solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 131, 281–290, 2000

HESABI, Z. R., HAGHIGHATZADEH, M., MAZAHERI, M., GALUSEK, D. S. K. SADRNEZHAAD. Suppression of grain growth in sub-micrometer alumina via two-step sintering method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008.

REFERÊNCIAS

HIDEKO H., RIE, S., HIDEAKI, I., KATSUYUKI, K. Molecular dynamics calculations on ceria-based solid electrolytes with different radius dopants. *Solid State Ionics*, 131. 281–290, 2000

HUI, S. R., ROLLER, J., YICK, S., ZHANG X., DEC`ES-PETIT, C., XIE, Y., MARIC, R., GHOSH, D.; A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes, *Journal of Power Sources*, 172, 493–502, 2007

HWANG, J.; MCLACHLAN, D.S., MASON, T.O.; Brick Layer Model Analysis of Nanoscale-to-Microscale Cerium Dioxide. *Journal of Electroceramics* 3, 1, 7-16, 1999

JO, S. H., MURALIDHARAN, P., KIM, D. K.; Electrical characterization of dense and porous nanocrystalline Gd-doped ceria electrolytes. *Solid State Ionics*, 178, 1990–1997, 2008

KALININ, S. V., SHAO, R., BONNELL, D. A.; Local phenomena in oxides by advanced scanning probe microscopy. *Journal American Ceramic Society*, 88, 1077–1098, 2005

KHAKPOUR, Z., YUZHASHI, A., MAGHSODIPOUR, A., AHMADI, K.; Electrical conductivity of Sm-doped CeO₂ electrolyte produced by two-step sintering. *Solid State Ionics*, 227, 80-85, 2012

KHOLWAD, T.; Electrical and Electrochemical Characterization of Vacuum Plasma Sprayed Functional Layers in Solid Oxide Fuel Cells. *Dissertação*, University of Applied Sciences. Offenburg, 2005

KINEMUCHI, Y.; WATARI, K.; Dilatometer analysis of sintering behavior of nano-CeO₂ particles. *Journal of the European Ceramic Society*. 28, 2019–2024, 2008

KLEINLOGEL, C., GAUCKLER, L.J.; Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions, *Solid State Ionics*, 135 , 567–573, 2000

LAPA, C. M., DE SOUZA, D. P. F., FIGUEIREDO, F. M. L., MARQUES, F. M. B., Two-step sintering ceria-based electrolytes. *International Journal of hydrogen energy*, 1–5. 2009

LAPA, C. M.; Caracterização elétrica de eletrólitos baseados em céria nano e microcristalinos para pilhas a combustível, *Tese*, Universidade Federal de São Carlos, 2008

LAPA, C.M., SOUZA, D.P.F., FIGUEIREDO, F.M.L., MARQUES, F.M.B.; Electrical and microstructural characterization of two step sintered ceria based electrolytes. *Journal of Power Sources*, 187, 204–208, 2009

LENKA, R.K., MAHATA, T., TYAGI, A.K., SINHA, P.K.; Influence of grain size on the bulk and grain boundary ion conduction behavior in gadolinia-doped ceria. *Solid State Ionics*, 181, 262–267, 2010.

REFERÊNCIAS

MACDONALD, J. R., JOHNSON, W. B., Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Material and Systems, ed.: J. R. Macdonald, Wiley Interscience, New York, 1, 1987

MACEDO, Z. S.; HERNANDES, A. C.; Laser Sintering of Bismuth Germanate (Bi₄Ge₃O₁₂) Ceramics. Journal of the American Ceramic Society, v. 85, n.7, p. 1870-1872, 2002

MAZAHERI, M., VALEFI, M., HESABI, Z. R., SADRNEZHAAD, S.K.; Two-step sintering of nanocrystalline 8Y₂O₃ stabilized ZrO₂ synthesized by glycine nitrate process. Ceramics International. 2007.

MAZAHERI, M., ZAHEDI, A. M., SADRNEZHAAD, S. K.; Two-Step Sintering of Nanocrystalline ZnO Compacts: Effect of Temperature on Densification and Grain Growth. J. Am. Ceram. Soc., 91, 1, 56–63, 2008.

MAZAHERI, M., ZAHEDI, A. M., HEJAZI, M. M.; Processing of nanocrystalline 8 mol% yttria-stabilized zirconia by conventional, microwave-assisted and two-step sintering. Materials Science and Engineering A, 492, 261–267, 2008.

MEHRER, H. Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes, Germany, 2007.

MOGENSEN, M., LYBYE, D., BONANOS, N., HENDRIKSEN, P.V., POULSEN, F.W.; Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides Solid State Ionics, 174, 279–286, 2004

MOLIN, S., GAZDA, M., JASINSKI, P.; Conductivity improvement of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} solid electrolyte. Journal of Rare Earths, Vol. 27, No. 4, Aug. p. 655, 2009

MOTTA, F. V., MARQUES, A. P. A., Paskocimas, C. A. ; Bomio, M.R.D.; Abreu, M.F.C.; Li, M.S.; LEITE, E. R., Varela, J. A., Longo, E.; Preparation and Characterization of In(OH)₃:Eu Nanostructures Obtained by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. In: Abejundio Calixto Carillo and Delia Analiz Griego. (Org.). Hydroxides: Synthesis, Types and Applications. Hauppauge, N.Y.: Nova Science Publishers, v. 1, p. 255-266. 2012

MUCCILLO, E. N. S., Condutores de íons oxigênio – uma breve revisão. Revista Cerâmica. V. 54. 129-144. 2008

MÜLLER, A. C., WEBER, A., HERBSTTRITT, D. E IVERS-TIFFÉE, E.; Long Term stability of yttria and Scandia doped zirconia electrolytes. Electrochemical Societ Proceedings. 07. 196-199. 2003

NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S.; Materials used in the manufacture of the main components of solid oxide fuel cells. Cerâmica 55, 46-52, 2009

NGUYEN Q. M.; Solid oxide fuel cell technology—features and applications Solid State Ionics, 174, 271–277, 2004

REFERÊNCIAS

ORMEROD, R. M. Solid oxide fuel cells. Royal Society of Chemistry, 32, 17–28, 2003

PUIN, W., RODEWALD, S., RAMLAU, R., HEITJANS, P., MAIER, J. Local and overall ionic conductivity in nanocrystalline CaF₂. Solid State Ionics 131 159–164, 2000

RAHAMAN, M. N.; Ceramics Processing and Sintering, Second Edition, New York, Taylor & Francis e-Library, 2005

REDDY, K. R., KARAN, K.; Sinterability, Mechanical, Microstructural, and Electrical Properties of Gadolinium-Doped Ceria Electrolyte for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Journal of Electroceramics, 15, 45–56, 2005

ROCHA, R. A. . MUCCILLO. E. N. S. Effect of the calcination temperature and dopant content on the physical properties of ceria-gadolinia prepared by the cation complexation technique. CERÂMICA, v. 47, 2001

STEELE, B.C.H.; Appraisal of Ce_{1-y} Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. Solid State Ionics, 129, 95–110, 2000

STÖVER, D. Development of Materials and Processes for the Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). Institute for Materials and Processes in Energy Systems, Forschungszentrum Jülich-<http://www2.fzjuelich.de/ief/ief1//datapool/page/15/sofc.pdf>

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. An Introduction Powder Metallurgy. The Institute of Materials, 1993.

TIANSHU, Z., HING, P., HUANG, H., KILNER, J. The effect of Fe doping on the sintering behavior of commercial CeO₂ powder. Journal of Materials Processing Technology. 463-468, 2001

TULLER, H. L.; Ionic conduction in nanocrystalline materials. Solid State Ionics, 131, 143–157, 2000

VOLPATO, N; Time-saving and accuracy in rapid tooling by selective laser sintering. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia Mecânica, Universidade de Leeds, Leeds, UK, 2001

WANG, X., CHEN, P., CHENW, I.; Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, I. Y₂O₃. J. Am. Ceram. Soc., 89, 2, 431–437, 2006

WRIGHT, G. J., YEOMANS, J. A.; Constrained Sintering of Ytria-Stabilized Zirconia Electrolytes: The Influence of Two-Step Sintering Profiles on Microstructure and Gas Permeance. International Journal Applied Ceramics Technology, 5, 6, 589–596, 2008

ZHENG, Y., GU, H., CHEN, H., GAO, L., ZHU, X., GUO, L. Effect of Sm and Mg co-doping on the properties of ceria-based electrolyte materials for IT-SOFCs Materials Research Bulletin. 44. 775–779. 2009

REFERÊNCIAS

ZHENG, Y., SHI, Y., GU, H., GAO, L., CHEN, H., GUO, L. La and Ca co-doped ceria-based electrolyte materials for IT-SOFCs. *Materials Research Bulletin*, 2009