



CNEN/SP

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

# PREPARAÇÃO E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS DE TÓRIA-ÍTRIA

**IVANA CONTE CONSENTINO**

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear.

Orientador:  
Dr. Reginaldo Muccillo

São Paulo  
1997

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PREPARAÇÃO E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE  
ELETRÓLITOS SÓLIDOS DE TÓRIA-ÍTRIA

Ivana Conte Cosentino

*Tese apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do  
Grau de "Doutor em Ciências"  
na Área de Tecnologia Nuclear*

Orientador : Dr. Reginaldo Muccillo

SÃO PAULO



1997

*Aos meus pais*

*Mário e Nair*

## *Agradecimentos*

---

Ao Dr. Reginaldo Muccillo pelos conhecimentos transmitidos e pela permanente colaboração e orientação.

À Dra. Eliana N. S. Muccillo pelas sugestões e discussões no decorrer deste trabalho.

À Dra. Ana Helena A. Bressiani pelas sugestões na parte de microscopia eletrônica.

À Yone V. França pelas análises de sedigrafia, e principalmente pela amizade e sempre simpática e pronta colaboração.

Ao Dr. A. M. Figueiredo do MIT, Estados Unidos, pela cessão dos pós de  $Y_2O_3$ .

Ao MSc. Luís Antônio Gênova pelas análises de dilatométrica.

Ao Mestrando Daniel S. Moraes pelo processamento digital das imagens.

Aos laboratórios da Divisão de Caracterização Química (MEQ) pelas análises por fluorescência de raios X, espectrográfica semiquantitativa e determinação do teor de carbono.

Aos laboratórios do Centro Tecnológico da Marinha (CTM-Aramar) pelas análises por difratometria de raios X e por BET.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao CNPq-RHAE e à FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao Vanderlei por todo carinho, encorajamento e paciência em todos os momentos.

---

*“A ciência avança através de respostas provisórias, conjecturais, em direção a uma série cada vez mais sutil de perguntas que penetram cada vez mais fundo na essência dos fenômenos naturais”.*

*Louis Pasteur*

## PREPARAÇÃO E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS DE TÓRIA -ÍTRIA

Ivana Conte Cosentino

Pós cerâmicos de  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 3, 6, 9$  e  $12$ ) foram preparados pela técnica dos citratos. Foram feitas análises por sedigrafia a laser e raios X para determinação da distribuição de aglomerados de partículas, difratometria de raios X para determinação de teor de fases, e microscopia eletrônica de transmissão para observação de morfologia e tamanho de partícula. Os pós foram compactados e sinterizados a  $1550^\circ\text{C}$ .  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $0,25 \text{ mol\%}$ ) foi também estudado como aditivo de sinterização na tória-ítria. Valores de densidade aparente determinados pelo método de Arquimedes atingiram  $95\%$  da densidade teórica ( $\%DT$ ) usando pós preparados pela técnica dos citratos e somente  $75\%$   $\%DT$  usando a técnica convencional de mistura de pós. Análises por difratometria de raios X mostraram que ocorreu formação de solução sólida e que fluorita é a principal fase estrutural. Além disso, quanto maior a quantidade de ítria, menor é o parâmetro de rede, em concordância com um modelo teórico proposto para eletrólitos sólidos à base de zircônia. Resultados de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que o tamanho médio de partículas dos pós preparados pela técnica dos citratos é de aproximadamente  $30 \text{ nm}$ . Esses pós podem ser densificados a  $95\%$   $\%DT$  a  $1550^\circ\text{C}$  com uma distribuição homogênea de grãos com tamanho médio de aproximadamente  $0,2 \mu\text{m}$ . A condutividade elétrica dessas cerâmicas é uma ordem de grandeza mais alta em comparação com cerâmicas preparadas por mistura de pós, prensagem e sinterização nas mesmas condições. Um amplo trabalho de espectroscopia de impedância foi feito em todas as cerâmicas de tória-ítria para estudar as contribuições inter-grão e intragão na condutividade total. Finalmente, nenhuma melhora na densificação ou na condutividade elétrica foi observada com a adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

PREPARATION AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THORIA-YTTRIA  
SOLID ELECTROLYTES

Ivana Conte Cosentino

ThO<sub>2</sub>: x mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x= 3, 6, 9 and 12) ceramic powders have been prepared by the citrate technique. Laser and X-ray sedimentographic analyses have been used for determining the distribution of particle agglomerates, X-ray diffractometry for phases content, and transmission electron microscopy (TEM) for observation of particle morphology and size. The powders have been pressed and sintered at 1550 °C. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.25 mol%) have also been studied as sintering aid to thoria-yttria. Apparent densities determined by the Archimedes method reached 95 % of the theoretical density (%TD) using powders prepared by the citrate technique and only 75 %TD using the conventional powder mixture technique. X-ray diffractometry showed that solid solution has been attained and that fluorite is the main structural phase. Moreover, the higher is the amount of yttria, the smaller is the lattice parameter, in agreement with a theoretical model proposed for zirconia-based solid electrolytes. TEM results show that approximately 30 nm is the average particle size of powders prepared by the citrate technique. They can be densified to 95 %TD at 1550 °C with a homogeneous distribution of grains of approximately 0.2 μm average size. The electrical conductivity of these ceramics is one order of magnitude higher in comparison with pellets prepared by powder mixture, pressing and sintering under the same conditions. A throughout impedance spectroscopy work has been carried out in all thoria-yttria specimens to study inter-grain and intragrain contributions to the overall conductivity. Finally, no improvement in densification or in electrical conductivity has been found with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition.

<b>I. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<i>I.1 RESERVAS DE TÓRIO.....</i>	<i>1</i>
<i>I.2 ALGUMAS APLICAÇÕES DO TÓRIO.....</i>	<i>2</i>
<i>I.3 ELETRÓLITOS SÓLIDOS.....</i>	<i>3</i>
<i>I.4 PREPARAÇÃO, MISTURA E CALCINAÇÃO DOS PÓS.....</i>	<i>9</i>
<i>I.5 SINTERIZAÇÃO.....</i>	<i>10</i>
<i>I.6 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....</i>	<i>11</i>
<i>I.6.1 Estrutura e formação de defeitos.....</i>	<i>11</i>
<i>I.6.2 Difusividade e Mobilidade.....</i>	<i>12</i>
<i>I.6.3 Condutividade elétrica.....</i>	<i>13</i>
<i>I.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....</i>	<i>14</i>
<i>I.7.1 Apresentação da técnica.....</i>	<i>14</i>
<i>I.7.2 Comportamento das respostas em frequência.....</i>	<i>18</i>
<i>I.7.3 Modelos de bloqueio.....</i>	<i>22</i>
<i>I.7.3.1 modelo de Bauerle.....</i>	<i>23</i>
<i>I.7.3.2 modelo de Schouler.....</i>	<i>24</i>
<i>I.7.3.3 Comparação entre os dois modelos.....</i>	<i>24</i>
<i>I.8 MÉTODOS PARA PREPARAÇÃO DE CERÂMICAS.....</i>	<i>25</i>
<i>I.9 OBJETIVOS:.....</i>	<i>28</i>
<b>II. EXPERIMENTAL.....</b>	<b>29</b>
<i>II.1 MATERIAIS.....</i>	<i>30</i>
<i>II.2 MÉTODOS.....</i>	<i>30</i>
<i>II.2.1 ANÁLISE DOS PÓS.....</i>	<i>33</i>
<i>II.2.1.1 Determinação do teor de carbono.....</i>	<i>33</i>
<i>II.2.1.2 Sedigrafia de Raios X.....</i>	<i>33</i>
<i>II.2.1.3 Espalhamento de laser.....</i>	<i>34</i>
<i>II.2.1.4 Área de superfície específica.....</i>	<i>34</i>
<i>II.2.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão.....</i>	<i>35</i>
<i>II.2.1.6 Difratomia de raios X.....</i>	<i>35</i>
<i>II.2.2 ANÁLISE DAS PASTILHAS.....</i>	<i>36</i>
<i>II.2.2.1 Densidade.....</i>	<i>36</i>
<i>II.2.2.2 Difratomia de raios X.....</i>	<i>36</i>

## Índice

---

II.2.2.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	36
II.2.2.4	Espectroscopia de impedância.....	37
<b>III.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>41</b>
III.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	42
III.1.1	Teor de pureza .....	42
III.1.2	Teor de carbono residual .....	44
III.1.3	Teor de dopante .....	45
III.1.4	Tamanho médio de partículas .....	46
III.1.5	Área de superfície específica.....	48
III.1.6	Morfologia e tamanho de partículas.....	49
III.1.7	Teor de fases .....	51
III.2	CARACTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS.....	51
III.2.1	Densidade .....	52
III.2.2	Difratometria de raios X.....	54
III.2.2.1	Teor de fases.....	54
III.2.2.2	Parâmetro de rede.....	55
III.2.3	Microscopia eletrônica de varredura .....	57
III.2.4	Espectroscopia de impedância .....	62
III.2.4.1	Diferentes teores de $Y_2O_3$ em $ThO_2$ .....	62
III.2.4.2	Diferentes temperaturas de medida .....	65
III.2.4.3	Efeito da adição de $Nb_2O_5$ .....	74
III.2.4.4	Efeito do método de preparação dos pós .....	77
III.2.4.5	Efeito da pressão parcial de oxigênio.....	80
III.2.4.6	Gráficos de Arrhenius .....	82
III.2.4.7	Ângulo de descentralização.....	93
III.2.4.8	Capacitância em função da temperatura .....	97
III.2.4.9	Gráficos de $-Z''$ e de $M''$ em função de $\log f$ .....	101
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>115</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>116</b>

## Índice de Símbolos

---

$A$	parâmetro relacionado à estrutura no cálculo do parâmetro de rede
$C$	capacitância
$C_0$	capacitância da célula vazia
$C_e$	capacitância específica
$d$	distância interplanar
$d_{cg}$	distância entre as placas do capacitor representado pelo contorno de grão
$d_g$	distância entre as placas do capacitor representado pelo grão
$d_0$	parâmetro de rede
$D$	coeficiente de difusão
$D_0$	fator pré-exponencial da equação de difusão
$D_m$	diâmetro médio esférico equivalente de partículas
$e_{bt}$	espessura do elemento bloqueador
$E_m$	energia de ativação para difusão da espécie considerada
$f$	frequência do sinal
$f_0$	frequência de relaxação
$f_{0cg}$	frequência de relaxação do contorno de grão
$f_{0g}$	frequência de relaxação do grão
$g$	aceleração da gravidade
$h_l$	altura da coluna do líquido
$Im(Z(\omega))$	parte imaginária da impedância
$k$	constante de Boltzmann
$M^*$	módulo elétrico
$M_l$	massa imersa
$M_k$	porcentagem em mol do k-ésimo elemento estabilizante
$M_s$	massa seca
$M_U$	massa úmida
$P_k$	número de íons do k-ésimo elemento estabilizante por célula unitária

## Índice de Símbolos

---

$P_{O_2}$	pressão parcial de oxigênio
$r$	resistência elétrica
$R$	resistência elétrica
$R$	raio iônico do $O^{2-}$
$R_c$	resistência elétrica do contorno de grão
$Re(Z(\omega))$	parte real da impedância
$R_k$	raio iônico do k-ésimo elemento estabilizante
$R_{Th}$	raio do $Th^{4+}$
$S$	área de superfície específica
$t$	tempo de queda da partícula
$T$	temperatura absoluta
$U(\omega)$	tensão senoidal
$Y^*$	admitância
$Z'$	representação de Fresnell da parte real da impedância
$Z''$	representação de Fresnell da parte imaginária da impedância
$Z^*$	impedância
$z_i$	valência do i-ésimo portador de carga
$\alpha$	ângulo de descentralização
$\alpha_F$	fator de bloqueio em frequência
$\alpha_R$	fator de bloqueio em resistência
$\Delta G_m$	energia livre de Gibbs para migração dos portadores de carga
$\Delta H_m$	energia de ativação para migração dos portadores de carga
$\Delta H_\sigma$	energia de ativação para condução iônica.
$\Delta R_k$	diferença entre o raio iônico do cátion do k-ésimo elemento estabilizante e do $Th^{4+}$
$\epsilon^*$	constante dielétrica
$\epsilon_0$	constante dielétrica no vácuo
$\gamma$	fator geométrico relacionado com a estrutura cristalina
$\eta_v$	viscosidade do líquido da suspensão

## *Índice de Símbolos*

---

$\varphi$	ângulo de fase
$\lambda$	comprimento de onda da radiação incidente
$\mu$	mobilidade elétrica do portador de carga
$\mu_i$	mobilidade elétrica do $i$ -ésimo portador de carga
$\nu_0$	frequência de salto
$\theta$	ângulo de incidência do feixe de raios X
$\rho$	densidade aparente
$\rho_s$	densidade da suspensão
$\rho_T$	resistividade elétrica total
$\sigma_T$	condutividade elétrica total
$\omega$	frequência angular

## Índice de Tabelas

---

<b>Tabela</b>		<b>Página</b>
<b>I.1</b>	Composição de areia monazítica de diferentes procedências.....	<b>2</b>
<b>I.2</b>	Exemplos de materiais eletrólitos sólidos e respectivas espécies condutoras.....	<b>4</b>
<b>I.3</b>	Notação de Kröger-Vink para defeitos puntiformes.....	<b>12</b>
<b>I.4</b>	Relações entre as quatro funções de imitância; $\mu=j\omega C_0$ , e $C_0$ é a capacitância da célula vazia.....	<b>17</b>
<b>I.5</b>	Área de superfície em função da temperatura de calcinação para diversos pós preparados a partir de solução orgânica de citratos.....	<b>28</b>
<b>III.1</b>	Materiais utilizados na preparação dos pós para a confecção dos eletrólitos sólidos à base de $\text{ThO}_2$ .....	<b>43</b>
<b>III.2</b>	Valores de teor de impurezas em oxalato de tório IPEN obtidos por meio de análise espectrográfica semiquantitativa.....	<b>43</b>
<b>III.3</b>	Valores de teor de impurezas em óxido de ítrio USA obtidos por meio de análise espectrográfica semiquantitativa.....	<b>44</b>
<b>III.4</b>	Valores de teor de impurezas e óxido de nióbio CTI obtidos por meio de análise espectrográfica semiquantitativa.....	<b>45</b>
<b>III.5</b>	Resultados de medida de teor de carbono residual obtidos para $\text{ThO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ com diferentes quantidades de ítria, após calcinações a $400\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$ .....	<b>46</b>
<b>III.6</b>	Quantidades de óxido de ítrio (mol%) determinadas por fluorescência de raios X para os pós de composições nominais $\text{ThO}_2:x\text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ( $x = 3, 6, 9$ e $12$ ).....	<b>47</b>
<b>III.7</b>	Valores de diâmetro médio equivalente obtidos por sedigrafia de raios X e espalhamento de laser em pós de composição nominal $\text{ThO}_2:x\text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ( $x = 3, 6, 9$ e $12$ ).....	<b>49</b>
<b>III.8</b>	Valores de área de superfície específica e de diâmetro médio de partícula dos pós de $\text{ThO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ obtidos por citratos.....	<b>50</b>

## Índice de Tabelas

---

<b>Tabela</b>		<b>Página</b>
<b>III.9</b>	Valores de porcentagem da densidade teórica determinados por medidas de densidade hidrostática para as cerâmicas sinterizadas de $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ ( x = 3, 6, 9, 12 ) com e sem adição de de 0,25 mol% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , confeccionadas a partir de pós obtidos pela técnica dos citratos, e de $\text{ThO}_2$ :9 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ obtida por mistura de óxidos.....	<b>53</b>
<b>III.10</b>	Valores de parâmetro de rede de cerâmicas de $\text{ThO}_2$ e de $\text{ThO}_2$ : $\text{Y}_2\text{O}_3$ para várias concentrações de ítria, com e sem adição de 0,25 mol% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .....	<b>56</b>
<b>III.11</b>	Valores de energia de ativação, calculados a partir das inclinações dos gráficos de Arrhenius de resistividade de cada uma das composições, para o semicírculo AF e o semicírculo BF.....	<b>83</b>
<b>III.12</b>	Valores de energia de ativação térmica das relaxações de alta e baixa frequência ( AF e BF) obtidos a partir dos gráficos de logaritmo da frequência em função do inverso da temperatura, para $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ com x = 3, 6, 9 e 12, com e sem adição de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .....	<b>87</b>
<b>III.13</b>	Valores de fator de bloqueio em frequência ( $\alpha_F$ ) e da espessura do elemento bloqueador ( $e_{b1}$ ) para cerâmicas de $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ com e sem adição de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .....	<b>93</b>
<b>III.14</b>	Valores médios em temperatura de ângulo de descentralização obtidos dos diagramas de impedância de tória-ítria para os semicírculos de alta e baixa frequências.....	<b>94</b>
<b>III.15</b>	Valores médios de constante dielétrica dos grãos das cerâmicas de diferentes composições.....	<b>101</b>

Figura	Página
<b>I.1</b> Representação esquemática da estrutura tipo fluorita de $\text{ThO}_2$ pura (a), e de $\text{ThO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ , com a criação de vacâncias de oxigênio (b).....	6
<b>I.2</b> (a) Domínios de existência das diferentes fases observadas: • transição observada por análise térmica, x transição determinada por difratometria de raios-X, regiões hachuradas são domínios explorados por difratometria de raios X; (b) Tentativa de estabelecimento de um diagrama de equilíbrio $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ compatível com o polimorfismo do $\text{Y}_2\text{O}_3$ [7].....	7
<b>I.3</b> Representação esquemática de: (a) condutividade elétrica de um condutor misto em função do logaritmo da pressão parcial de oxigênio, (b) número de transferência iônico em um eletrólito de $\text{ThO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ , (c) efeito da concentração do dopante nas condutividades parciais em soluções sólidas $\text{ThO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ [6].....	8
<b>I.4</b> Representação da Impedância no Plano Complexo.....	16
<b>I.5</b> Circuito equivalente de um dielétrico RC em série com uma resistência r.....	18
<b>I.6</b> Diagrama de Impedância teórico de um elemento resistivo em série com dois conjuntos RC em paralelo.....	19
<b>I.7</b> Diagrama de impedância ideal contendo três semicírculos.....	21
<b>I.8</b> Diagramas de Impedância de Circuitos Elétricos Equivalentes.....	22
<b>I.9</b> Representação micrográfica da interface entre dois grãos: situação real (a), situação ideal (b), circuitos elétricos equivalentes segundo Bauerle [28] (c) e segundo Schouler [29].....	23
<b>I.10</b> Complexo citrato-íon metálico.....	27
<b>II.1</b> Sequência experimental para a preparação dos pós de $\text{ThO}_2 \cdot x$ mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ , pela técnica dos citratos.....	32
<b>II.2</b> Sequência experimental para a preparação e análises dos eletrólitos sólidos de tória-ítria com e sem adição de nióbia.....	33

## Índice de Figuras

Figura	Página
II.3	Detalhe da câmara porta-amostras para análise por meio de espectroscopia de impedância..... 39
II.4	Diagrama de impedância de uma cerâmica de $\text{ThO}_2$ :3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ a 420 °C..... 40
III.1	Valores de massa acumulada (%) versus diâmetro médio equivalente ( $\mu\text{m}$ ), obtidos para os pós de composições nominais $\text{ThO}_2$ : x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ (x=3, 6, 9 e 12), (a) por sedigrafia de raios X, (b) por espalhamento de laser..... 48
III.2	Micrografias eletrônicas de transmissão dos pós de composição $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ (x = 3, 6, 9 e 12; A, B, C, D), obtidos pela técnica dos citratos..... 51
III.3	Difratogramas de raios X dos pós de $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ (x = 3, 6, 9 e 12), obtidos pela técnica dos citratos..... 51
III.4	Densificação (a) e taxa de densificação (b) em função da temperatura de cerâmicas de $\text{ThO}_2$ :9 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ obtidas por mistura de óxidos e pela técnica dos citratos..... 54
III.5	Difratogramas de raios X das pastilhas de composição $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ , para valores de x = 3, 6, 9 e 12, sem $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , e com adição de 0,25 mol% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ..... 54
III.6	Valores de parâmetro de rede de $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ (x = 3, 6, 9 e 12) em função da quantidade de ítria, para cerâmicas com e sem adição de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , determinados experimental e teoricamente .. 58
III.7	Micrografias eletrônicas de varredura de superfícies polidas e atacadas de cerâmicas de $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ (x = 3, 6, 9 e 12; A, B, C, D)..... 60
III.8	Micrografias eletrônicas de varredura de superfícies polidas e atacadas de cerâmicas de $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ com adição de 0,25 mol% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (x = 3, 6, 9 e 12; A, B, C, D)..... 61

## Índice de Figuras

---

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>III.9</b>	Micrografia eletrônica de varredura de superfície polida e atacada de cerâmica de $\text{ThO}_2$ :9 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ obtida por mistura de óxidos e análise por EDS nos grãos grandes (A) e nos grãos pequenos (B)...	<b>62</b>
<b>III.10</b>	Diagramas de impedância de cerâmicas de $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ ( x = 3, 6, 9 e 12). Temperatura de medida: 457 - 459 °C. Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.....	<b>63</b>
<b>III.11</b>	Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de ( $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )+0,25 mol% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (x = 3, 6, 9 e 12). Temperatura de medida: 457 - 460 °C. Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.....	<b>64</b>
<b>III.12</b>	Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de $\text{ThO}_2$ :3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ , em diferentes temperaturas. Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.....	<b>66</b>
<b>III.13</b>	Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de $\text{ThO}_2$ :6 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ , em diferentes temperaturas. Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.....	<b>67</b>
<b>III.14</b>	Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de $\text{ThO}_2$ :9 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ , em diferentes temperaturas. Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.....	<b>68</b>
<b>III.15</b>	Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de $\text{ThO}_2$ :12 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ , em diferentes temperaturas. Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.....	<b>69</b>
<b>III.16</b>	Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de ( $\text{ThO}_2$ :3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) + 0,25 mol% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , em diferentes temperaturas. Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.....	<b>70</b>
<b>III.17</b>	Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de ( $\text{ThO}_2$ :6 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) + 0,25 mol% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , em diferentes temperaturas. Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.....	<b>71</b>

## Índice de Figuras

---

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>III.18</b>	Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de (ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )+0,25 mol% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , em diferentes temperaturas. Os Algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.....	<b>72</b>
<b>III.19</b>	Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de (ThO <sub>2</sub> :12 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )+0,25 mol% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , em diferentes temperaturas. Os Algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.....	<b>73</b>
<b>III.20</b>	Diagramas de impedância de cerâmicas de (ThO <sub>2</sub> :3 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (a) sem adição de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (b) com adição de 0,25 mol% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , os Algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.....	<b>75</b>
<b>III.21</b>	Diagramas de impedância de cerâmicas de (ThO <sub>2</sub> :6 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (a) sem adição de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (b) com adição de 0,25 mol% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , os Algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.....	<b>75</b>
<b>III.22</b>	Diagramas de impedância de cerâmicas de (ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (a) sem adição de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (b) com adição de 0,25 mol% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , os Algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.....	<b>76</b>
<b>III.23</b>	Diagramas de impedância de cerâmicas de (ThO <sub>2</sub> :12 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (a) sem adição de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (b) com adição de 0,25 mol% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , os Algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.....	<b>76</b>
<b>III.24</b>	Diagramas de impedância de cerâmicas de (ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) obtidas pela técnica química dos citratos e pela técnica convencional de mistura de óxidos. Os Algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.....	<b>77</b>
<b>III.25</b>	Diagramas de impedância de cerâmicas de (ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) + 0,25 mol% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtidas pela técnica química dos citratos e pela técnica convencional de mistura de óxidos. Os Algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.....	<b>77</b>
<b>III.26</b>	Diagrama de impedância de cerâmica de (ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) obtida pela técnica química dos citratos. Os Algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.....	<b>78</b>

## Índice de Figuras

---

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>III.27</b>	Diagrama de impedância de cerâmica de (ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) obtida pela técnica convencional de mistura de óxidos. Os Algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.....	<b>78</b>
<b>III.28</b>	Diagrama de impedância de cerâmica de (ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) + 0,25 mol% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtidas pela técnica química dos citratos. Os Algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.....	<b>79</b>
<b>III.29</b>	Diagrama de impedância de cerâmica de (ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) + 0,25 mol% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtida pela técnica convencional de mistura de óxidos. Os Algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.....	<b>79</b>
<b>III.30</b>	Diagramas de impedância de cerâmicas de ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; medidas realizadas ao ar e sob fluxo de argônio. Com adição de 0,25 mol% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (a), sem adição de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (b). Os Algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.....	<b>80</b>
<b>III.31</b>	Gráficos de Arrhenius da resistividade de cerâmicas de ThO <sub>2</sub> :x mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x = 3, 6, 9 e 12), (a) sem Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (b) com 0,25 mol% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ambos referentes ao semicírculo AF.....	<b>83</b>
<b>III.32</b>	Gráficos de Arrhenius da resistividade de cerâmicas de ThO <sub>2</sub> :x mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x = 3, 6, 9 e 12), (a) sem Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (b) com 0,25 mol% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ambos referentes ao semicírculo BF.....	<b>84</b>
<b>III.33</b>	Resistividade em função da concentração de óxido de ítrio para cerâmicas de ThO <sub>2</sub> :x mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (a) sem adição de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (b) com adição de 0,25 mol% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , onde AF refere-se ao semicírculo de alta frequência e BF refere-se ao semicírculo de baixa frequência no diagrama de impedância (430 °C).....	<b>87</b>
<b>III.34</b>	Fator de bloqueio em resistência ( $\alpha_R$ ) em função da temperatura para cerâmicas de ThO <sub>2</sub> :x mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x = 3, 6, 9 e 12): (a) sem adição de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (b) com adição de 0,25 mol% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	<b>88</b>

## Índice de Figuras

---

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>III.35</b>	Gráficos de Arrhenius da frequência das cerâmicas de $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ (x = 3, 6, 9 e 12), (a) sem $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com adição de 0,25 mol% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; ambos referem-se ao semicírculo AF.....	<b>89</b>
<b>III.36</b>	Gráficos de Arrhenius da frequência para cerâmicas de $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ (x = 3, 6, 9 e 12), (a) sem $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com adição de 0,25 mol% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; ambos referem-se ao semicírculo BF.....	<b>90</b>
<b>III.37</b>	Fator de bloqueio em frequência em função da temperatura para cerâmicas de $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ (x = 3, 6, 9 e 12), sem adição de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (a), com adição de 0,25 mol% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (b).....	<b>91</b>
<b>III.38</b>	Ângulo de descentralização em função da temperatura, para cerâmicas de $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ (x = 3, 6, 9 e 12), (a) sem $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com adição de 0,25 mol% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; ambos referentes ao semicírculo AF.....	<b>95</b>
<b>III.39</b>	Ângulo de descentralização em função da temperatura, para cerâmicas de $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ (x = 3, 6, 9 e 12), (a) sem $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com adição de 0,25 mol% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ambos referentes ao semicírculo BF.....	<b>96</b>
<b>III.40</b>	Capacitância específica em função da temperatura para cerâmicas de $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ (x = 3, 6, 9 e 12), (a) sem $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com 0,25 mol% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; ambos referentes ao semicírculo AF.....	<b>97</b>
<b>III.41</b>	Capacitância específica em função da temperatura para cerâmicas de $\text{ThO}_2$ :x mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ (x = 3, 6, 9 e 12), (a) sem $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com 0,25 mol% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; ambos referentes ao semicírculo BF.....	<b>98</b>
<b>III.42</b>	Esquema bidimensional representando cerâmicas policristalinas com mesmas dimensões externas e tamanhos médios de grão diferentes.....	<b>99</b>
<b>III.43a</b>	Gráficos da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e da parte imaginária do módulo elétrico ( $M''$ ) em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de $\text{ThO}_2$ :9 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ a 328 °C....	<b>102</b>

## Índice de Figuras

---

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>III.43b</b>	Diagrama de impedância de cerâmica de ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> medido ao ar a 328 °C.....	<b>102</b>
<b>III.44a</b>	Gráficos da parte imaginária da impedância (-Z'') e da parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 358 °C....	<b>103</b>
<b>III.44b</b>	Diagrama de impedância de cerâmica de ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> medido ao ar a 358 °C.....	<b>103</b>
<b>III.45a</b>	Gráficos da parte imaginária da impedância (-Z'') e da parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 379 °C....	<b>104</b>
<b>III.45b</b>	Diagrama de impedância de cerâmica de ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> medido ao ar a 379 °C.....	<b>104</b>
<b>III.46a</b>	Gráficos da parte imaginária da impedância (-Z'') e da parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 391 °C....	<b>105</b>
<b>III.46b</b>	Diagrama de impedância de cerâmica de ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> medido ao ar a 391 °C.....	<b>105</b>
<b>III.47a</b>	Gráficos da parte imaginária da impedância (-Z'') e da parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 422 °C....	<b>106</b>
<b>III.47b</b>	Diagrama de impedância de cerâmica de ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> medido ao ar a 422 °C.....	<b>106</b>
<b>III.48a</b>	Gráficos da parte imaginária da impedância (-Z'') e da parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 434 °C....	<b>107</b>
<b>III.48b</b>	Diagrama de impedância de cerâmica de ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> medido ao ar a 434 °C.....	<b>107</b>

## Índice de Figuras

---

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>III.49a</b>	Gráficos da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e da parte imaginária do módulo elétrico ( $M''$ ) em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ a $457 \text{ }^\circ\text{C}$ ....	<b>108</b>
<b>III.49b</b>	Diagrama de impedância de cerâmica de $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ medido ao ar a $457 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	<b>108</b>
<b>III.50a</b>	Gráficos da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e da parte imaginária do módulo elétrico ( $M''$ ) em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ a $485 \text{ }^\circ\text{C}$ ....	<b>109</b>
<b>III.50b</b>	Diagrama de impedância de cerâmicas de $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ medido ao ar a $485 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	<b>110</b>
<b>III.51a</b>	Gráficos da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e da parte imaginária do módulo elétrico ( $M''$ ) em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ a $506 \text{ }^\circ\text{C}$ ....	<b>110</b>
<b>III.51b</b>	Diagrama de impedância de cerâmica de $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ medido ao ar a $506 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	<b>111</b>
<b>III.52a</b>	Gráficos da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e da parte imaginária do módulo elétrico ( $M''$ ) em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ a $534 \text{ }^\circ\text{C}$ ....	<b>112</b>
<b>III.52b</b>	Diagrama de impedância de cerâmica de $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ medido ao ar a $534 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	<b>112</b>
<b>III.53</b>	Gráficos de Arrhenius da resistividade (a) e capacitância específica em função da temperatura (b), para cerâmicas de $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ por separação de semicírculos e pelos máximos das curvas de $-Z'' \times \log f$ e de $M'' \times \log f$ .....	<b>113</b>
<b>III.54</b>	Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica obtidos em trabalhos com diferentes eletrólitos sólidos, incluindo os pontos experimentais de $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ , obtidos neste trabalho.[47]..	<b>114</b>

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão sobre preparação de cerâmicas à base de zirconia, envolvendo etapas de calcinação dos pós e sinterização, e as principais aplicações deste material. Seu uso como eletrólito sólido e suas propriedades elétricas são apresentados. É dada ênfase à técnica de espectroscopia de impedância para a caracterização elétrica do material, com a descrição da técnica e a interpretação dos resultados. Para a obtenção dos pós cerâmicos é feita uma comparação entre as técnicas convencionais e as técnicas químicas, destacando a técnica Pechini ou dos citratos, que é adotada neste trabalho.

### I.1 RESERVAS DE TÓRIO

O tório ocorre em mais de 100 minérios em quantidades variadas e é normalmente encontrado com urânio. Embora altas concentrações de tório sejam encontradas em torita (um silicato) e torianita (um óxido), a única fonte comercial significativa tem sido a monazita, um ortofosfato de tório e de terras raras contendo pequenas, mas variadas quantidades de titânio, zircônio, silício, urânio, ferro e outros elementos. Alguns depósitos comerciais de monazita ocorrem na Índia, Brasil, Austrália, Coreia, Estados Unidos e África do Sul.

A quantidade de óxido de tório (tória) existente na monazita varia entre 3 % (Flórida) até cerca de 8-10 % (Índia). A maior parte das monazitas comerciais contém cerca de 6 % de tória e 45 a 60 % de óxidos de terras raras. Resultados de análises de monazita de diferentes procedências encontram-se na tabela I.1.

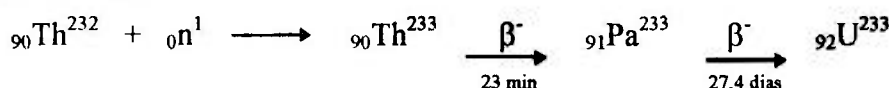
Tab.I.1: Composição de areia monazítica de diferentes procedências [1].

Constituinte	Brasil (%)	Índia (%)	Flórida(%)
ThO <sub>2</sub>	6,5	9,8	3,1
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,2	0,3	0,5
terras raras (R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	59,2	58,6	40,7
CeO <sub>2</sub>	26,8	27,2	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26,0	3,1	19,0
SiO <sub>2</sub>	2,2	1,7	8,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	0,8	4,5
TiO <sub>2</sub>	1,75	0,4	

### I.2 ALGUMAS APLICAÇÕES DO TÓRIO

Antes do advento da energia atômica e da emergência do tório como um material fonte para a produção de combustível secundário U-233, o tório era usado principalmente na indústria de mantas cerâmicas utilizadas em lampião de gás.

O tório embora não seja um elemento fissil, pode ser convertido em um isótopo fissil do urânio,  $U^{233}$ , por irradiação de nêutrons de acordo com a seguinte reação e esquema de desintegração:



O isótopo  $U^{233}$ , em função de sua dissimilaridade química com o tório, pode ser separado por processamento químico do tório irradiado. O ciclo de tório é de grande importância em países como a Índia, que possui abundantes reservas de tório e relativamente poucas reservas conhecidas de urânio.

Por causa de sua relativamente baixa resistência mecânica e inadequada resistência à corrosão, o tório não encontrou um uso direto como material estrutural. Entretanto, em aplicações em novas ligas, como à base de magnésio, onde a incorporação do tório concede excepcional resistência mecânica, principalmente à tração a altas temperaturas, têm despertado interesse para propósitos estruturais. Entre as aplicações não nucleares poderíamos mencionar também seu uso em soldas a arco com eletrodos de ligas de tungstênio, onde oferece a vantagem da abertura instantânea e estabilidade do arco; em indústrias químicas como catalisadores; e em forma de óxido apresenta-se como o mais refratário de todos os óxidos, é usado onde a temperatura de aplicação pode exceder os pontos de fusão de outros óxidos cerâmicos refratários mais comuns. A refratariedade do óxido de tório e sua inércia química combinadas fazem dele um bom material para fabricação de cadinhos em muitas aplicações metalúrgicas [2].

O tório na forma de óxido quando dopado com óxidos de cátions aliovalentes apresenta-se como um bom condutor de íon de oxigênio, podendo ser utilizado como um eletrólito sólido em sensor de oxigênio na determinação de sua atividade em uma ampla faixa de pressões parciais de oxigênio ( entre  $10^{-6}$  e  $10^{-25}$  atm a  $1000^\circ\text{C}$ ) [3].

### 1.3 ELETRÓLITOS SÓLIDOS

As aplicações de materiais eletrólitos sólidos tiveram início há mais de 100 anos, desde que Warburg demonstrou que a condução elétrica em vidros ocorre por meio do

transporte dos íons de sódio, seguindo a lei de Faraday [4]. A partir disso a condução iônica começou a ser observada em um grande número de sólidos e foram desenvolvidos estudos sobre os mecanismos de condução e estruturas de defeitos para a determinação das propriedades físicas e químicas desses materiais. Uma seleção de materiais com aplicação para eletrólitos sólidos e suas espécies condutoras encontra-se na tabela I.2.

Tab.I.2: Exemplos de materiais eletrólitos sólidos e as respectivas espécies condutoras [3].

Espécie condutora	Compostos
Oxigênio ( $O^{2-}$ )	ZrO <sub>2</sub> (CaO, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO) ThO <sub>2</sub> (CaO, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO) HfO <sub>2</sub> (CaO) Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Flúor (F <sup>-</sup> )	CaF <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> , PbF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> ,
Prata (Ag <sup>+</sup> )	$\alpha$ e $\beta$ - AgI, AgCl, AgBr, Ag <sub>2</sub> S
Lítio (Li <sup>+</sup> )	LiH, Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> , LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , LiAlSiO <sub>4</sub>
Sódio (Na <sup>+</sup> )	NaF, NaCl, Na <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> PO <sub>12</sub>
Potássio (K <sup>+</sup> )	KCl, KBr, KI, K <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>16</sub>

A maior parte dos eletrólitos sólidos que encontram aplicações em dispositivos sensores de espécies químicas é composta por condutores iônicos.

Em uma definição geral para esses eletrólitos sólidos poderíamos dizer que são materiais que apresentam condutividade elétrica parcial ou totalmente devida a deslocamentos de íons [5]. Esta definição não é muito precisa, pois não foram especificadas nem a magnitude da condutividade nem a razão entre as contribuições iônicas e eletrônicas. Podemos então dizer que esses eletrólitos sólidos devem apresentar as seguintes características [6]:

(a) A condução deve ocorrer preferencialmente por íons, e ser devida a uma única espécie iônica.

(b) A energia de ativação para migração de íons deve ser menor que a energia de ativação da condutividade eletrônica.

(c) O eletrólito deve ser estável em relação ao ambiente e à temperatura de trabalho.

Levando em conta as características mencionadas anteriormente, podemos citar alguns requisitos na pesquisa de novos eletrólitos sólidos [6]:

(a) A estrutura cristalina deve ser aberta apresentando defeitos, como por exemplo vacâncias em posições da rede. A figura I.1 mostra uma representação da estrutura de  $\text{ThO}_2$  puro e de  $\text{ThO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ . Neste caso a estrutura aberta é representada pelos cubos alternadamente sem íon no centro. O cátion  $\text{Y}^{3+}$  entra em uma posição do  $\text{Th}^{4+}$  resultando em uma carga efetiva negativa; para que a rede apresente neutralidade de cargas, a cada duas substituições de  $\text{Th}^{4+}$  por  $\text{Y}^{3+}$  forma-se uma vacância do íon de oxigênio, que será responsável pela condutividade iônica do material.

(b) A razão do número de íons móveis para o número de posições estruturalmente equivalentes que estão disponíveis para esses íons deve ser pequena.

(c) O composto deve ter caráter predominantemente iônico.

(d) O material não pode conter átomos com pequeno potencial de ionização, isto é, os íons não podem mudar de valência facilmente.

Os eletrólitos à base de  $\text{ZrO}_2$ , por exemplo, são extensivamente empregados na construção de sensores para controle do teor de oxigênio na fabricação de aços. Os eletrólitos de  $\text{ThO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ , por sua vez, têm se mostrado adequados para controle da concentração de oxigênio em sódio líquido utilizado como material refrigerante em Reatores Regeneradores Rápidos [2].

Esses dois últimos eletrólitos citados ( $\text{ZrO}_2$  e  $\text{ThO}_2$ ) são condutores de íons oxigênio; a maioria dos eletrólitos condutores de íons oxigênio possui estrutura do tipo fluorita, por exemplo  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Entre eles, aqueles à base de  $\text{ZrO}_2$  e de  $\text{ThO}_2$  são os mais estudados. Fazendo uma comparação, os eletrólitos à base de  $\text{ZrO}_2$  apresentam a vantagem de possuir maior valor de condutividade iônica, além do que podem ser utilizados a mais altas pressões parciais de oxigênio, próximas à atmosférica.

Eletrólitos à base de  $\text{ThO}_2$  apresentam maior estabilidade termodinâmica, pois enquanto a zircônia possui três formas cristalográficas diferentes necessitando estabilização da fase cúbica, a tória apresenta-se sob a forma cúbica tipo fluorita desde a temperatura ambiente até próximo de seu ponto de fusão, o que a torna um eletrólito útil sobre uma ampla faixa de temperaturas. O mais importante é que a condução iônica em eletrólitos à base de tória persiste até limites muito baixos de pressão parcial de oxigênio, nos quais a zircônia já apresenta alta condutividade eletrônica.

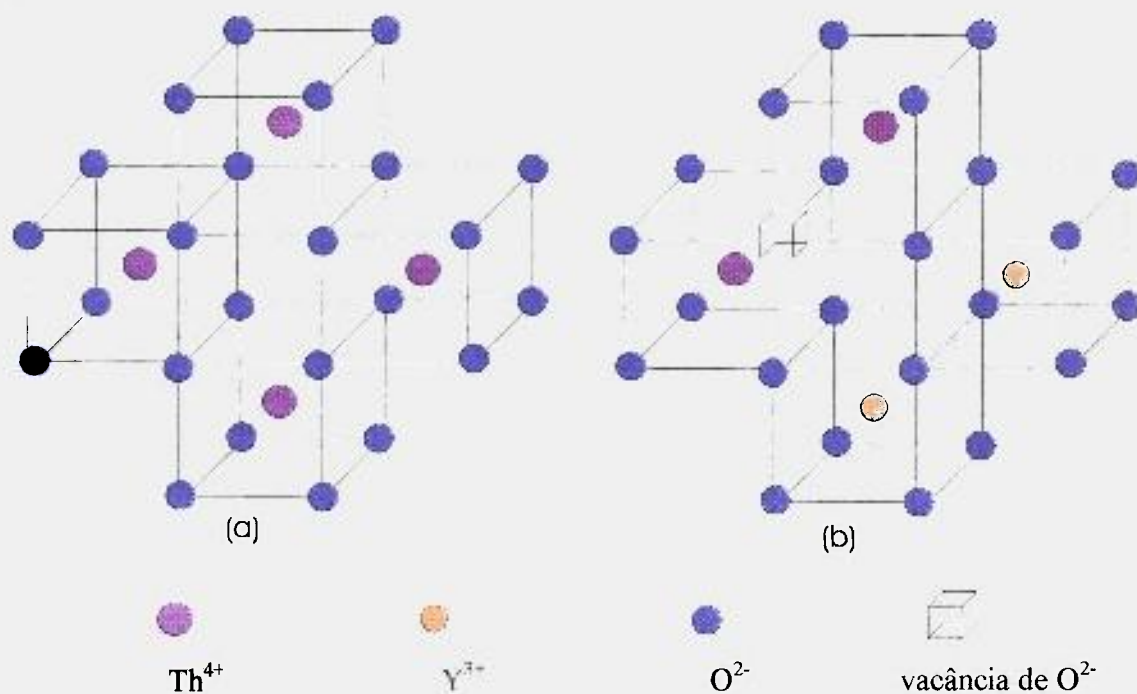


Fig. I.1: Representação esquemática da estrutura tipo fluorita de  $\text{ThO}_2$  pura (a), e de  $\text{ThO}_2: \text{Y}_2\text{O}_3$ , com a criação de vacâncias de oxigênio (b).

Embora não seja necessária a estabilização da tória, a adição de óxidos com cátions de valência mais baixa aumenta a concentração de defeitos, preferencialmente vacâncias de oxigênio, que elevam a sua condutividade iônica. O mais importante eletrólito à base de tória, que encontra um grande número de aplicações, é a solução sólida  $\text{ThO}_2: \text{Y}_2\text{O}_3$ . A figura I.2 apresenta domínios de existência de diferentes fases observadas em  $\text{ThO}_2: \text{Y}_2\text{O}_3$  e também uma tentativa de estabelecer um diagrama de equilíbrio compatível com o polimorfismo de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [7]. Os limites de solubilidade de  $\text{ThO}_2: \text{Y}_2\text{O}_3$  já foram determinados por meio da técnica de difratometria de raios X [8].



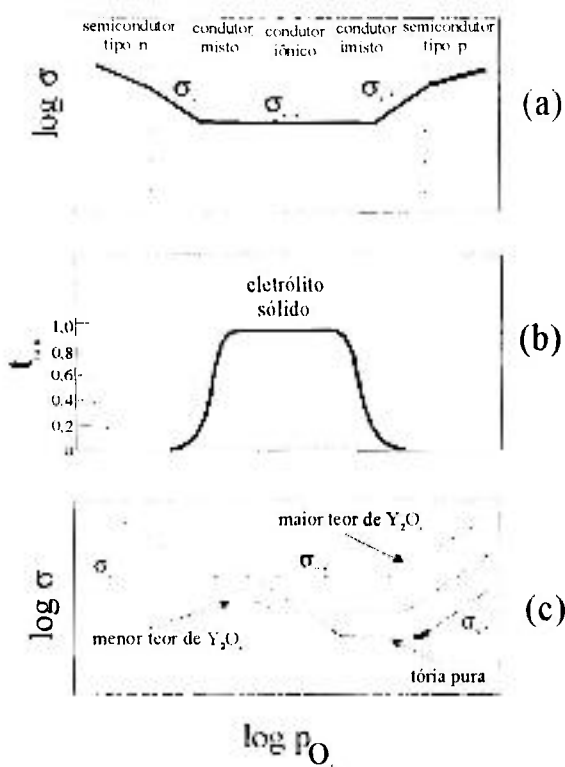


Fig. 1.3: Representação esquemática de: (a) condutividade elétrica de um condutor misto em função do logaritmo da pressão parcial de oxigênio, (b) número de transferência iônica em um eletrólito de  $ThO_2:Y_2O_3$ , (c) efeito da concentração do dopante nas condutividades parciais em soluções sólidas  $ThO_2:Y_2O_3$  [6].

A condutividade e a faixa de pressão parcial de oxigênio que apresentam condução iônica aumentam com o aumento de  $Y_2O_3$  em solução sólida. A mais alta condutividade é obtida para 8,2 mol% de  $Y_2O_3$ , o que equivale a 3,75 % de vacâncias aniônicas. Para concentrações mais altas de dopantes, a diminuição da condutividade é atribuída a uma interação dopante-vacância [10]. A adição de óxidos metálicos divalentes como CaO também produz vacâncias de oxigênio em  $ThO_2$ . Medidas de trabalhos anteriores mostram que a condutividade iônica de  $ThO_2: 7 \text{ mol\% CaO}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  é igual a  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , comparada a  $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  para  $ThO_2: 8,2 \text{ mol\% } Y_2O_3$  [11, 12]. A energia de ativação para condução varia entre 1 e 1,4 eV acima de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para todas as composições estudadas, as mais altas energias de ativação foram observadas para as

temperaturas mais baixas. A presença de vacâncias de oxigênio também foi detectada nos sistemas  $\text{ThO}_2\text{:Gd}_2\text{O}_3$  e  $\text{ThO}_2\text{:Yb}_2\text{O}_3$ ; entretanto, esses materiais não são promissores como eletrólitos sólidos pois apresentam alta condutividade eletrônica tipo  $p$  na faixa útil de pressões parciais de oxigênio [6].

#### 1.4 PREPARAÇÃO, MISTURA E CALCINAÇÃO DOS PÓS

Pós de tória podem ser preparados a partir da decomposição térmica de compostos como carbonato, cloreto, oxalato, benzoato e hidróxido obtidos por precipitação de soluções de nitrato de tório. A área de superfície e a contração em volume diminuem com o aumento da temperatura de calcinação [13]. Tória obtida a partir do oxicarbonato tem a mais alta área de superfície entre os vários materiais calcinados na faixa de temperaturas 400 - 800 °C.

O tamanho de cristalito de pós de tória calcinados a 600 °C diminui na sequência dos pós obtidos a partir de carbonato, oxalato e benzoato. Aumento de peso devido a hidratação ocorre também na mesma ordem. O menor tamanho de cristalito e a maior hidratação do pó resultaram em alta densificação [14].

Soluções sólidas podem ser preparadas por coprecipitação a partir de soluções dos constituintes. Por exemplo, foi coprecipitado tório e itrio como hidróxido e oxalato a partir de soluções de nitrato misturadas na proporção adequada. Corpos cerâmicos feitos a partir dos pós produzidos pelo método do hidróxido atingiram uma densidade de 7,9 g/cm<sup>3</sup> na sinterização a 1800 °C, enquanto que corpos obtidos pelo método do oxalato atingiram 9,7 g/cm<sup>3</sup> [14]. O valor da densidade teórica do  $\text{ThO}_2$  é igual a 9,86 g/cm<sup>3</sup> [6].

O método comum para preparação de amostras de tória consiste na mistura dos materiais de partida na proporção desejada, prensagem a frio, e sinterização. Foram obtidos corpos de prova de tória pura (99,999 %) por prensagem e sinterização das cerâmicas cobertas com pó de tória em um cadinho de tória, ao ar a 1800 °C por 4 h, com 96 % da densidade teórica [15].

Em outro procedimento para se obter corpos densos de óxido de tório, foi feita mistura de  $\text{ThO}_2$  e  $\text{CaCO}_3$  em meio líquido, posteriormente secos e calcinados a 1100 °C por 3-4 h. Corpos de prova foram então prensados a frio a 517 MPa e pré-sinterizados a 1400 °C. A pré-sinterização foi repetida com uma etapa intermediária de moagem até

obtenção de uma composição homogênea. A sinterização final foi feita a 2000 °C em um forno a gás alcançando densidades próximas a 90 % da densidade teórica [11, 12].

Cerâmicas policristalinas transparentes à base de tória foram obtidas com densidades próximas à de um monocristal [16].

Estudos de calcinação do oxalato de tório em diferentes temperaturas (700, 750, 800, 900 e 1000 °C) foram feitos após secagem a 200 °C [17]; constatou-se que a área de superfície diminui com o aumento da temperatura de calcinação, sendo igual a 8,08 m<sup>2</sup>/g para calcinação a 700 °C, e 1,41 m<sup>2</sup>/g para calcinação a 1000 °C. A calcinação do oxalato de tório em hidrogênio a 750 °C resultou em um pó preto com 0,36 % em peso de carbono residual; reaquecendo o pó a 600 °C ao ar é restaurada sua coloração branca e a quantidade de carbono cai para 0,0012 % (12 ppm).

### 1.5 SINTERIZAÇÃO

Tória é normalmente sinterizada a temperaturas acima de 2000 °C ao ar ou atmosfera oxidante, utilizando cadinhos de tória. São atingidas densidades na faixa de 95 - 98 % da densidade teórica [18]. Densidades acima de 99 % da densidade teórica são obtidas adicionando-se 0,5 - 1,0 % CaO. A temperatura de sinterização pode ser diminuída para 1800 °C ao ar, ou empregando hidrogênio como atmosfera de sinterização ou sob vácuo [19].

Em estudos do efeito da adição de pequenas quantidades de NiO no comportamento de sinterização de ThO<sub>2</sub> e soluções sólidas ThO<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostrou-se que para quantidades crescentes de NiO ocorre um aumento da retração e diminuição da temperatura de sinterização. Cerâmicas de ThO<sub>0,85</sub>Y<sub>0,15</sub>O<sub>1,925</sub> com alta densidade foram obtidas com sinterização a 1500 °C com a adição de 0,8 peso % de NiO [20].

Cerâmicas de ThO<sub>2</sub>: 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> translúcidas foram obtidas a partir do oxalato de tório e sinterizadas a 1850 °C por 5 h sob fluxo de hidrogênio, atingindo valores de densidade de 9,2 g/cm<sup>3</sup> [21].

Pós de tória-ítria obtidos da coprecipitação de oxalatos foram calcinados a 900 °C. Os óxidos obtidos foram compactados e tratados termicamente a 1400 °C por 4 h, e sinterizados em oxigênio entre 1600 °C e 2200 °C por 3 a 7 h, em cadinhos de tória para

evitar contato com vapores de outros compostos. A porosidade resultante foi estimada em 4 e 2 % em amostras de 0 e 8 mol %  $Y_2O_3$ , respectivamente [8].

Foram estudados os efeitos da adição de MgO e de  $Nb_2O_5$  e o efeito da atmosfera de sinterização na sinterabilidade da tória.  $ThO_2$  com 0,5 mol% de MgO foi sinterizado em uma mistura de hidrogênio-nitrogênio a 1700 °C atingindo 94-96 % da densidade teórica. Adicionando 0,25 mol % de  $Nb_2O_5$  à tória pura, foi possível atingir 86-98 % da densidade teórica sinterizando o material a 1150 °C ao ar. A nióbia adicionada à tória resultou em uma alternativa econômica à convencional sinterização em hidrogênio [17].

## I.6 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

### I.6.1 Estrutura e formação de defeitos

Os defeitos puntiformes são os responsáveis pela condução elétrica em eletrólitos sólidos. Os sólidos iônicos contêm esses defeitos em qualquer temperatura acima de 0 K. As impurezas aliovalentes também introduzem excesso de defeitos cuja concentração é fixada pela composição e geralmente independe da temperatura. A presença de defeitos iônicos dá origem à condutividade iônica, enquanto que defeitos eletrônicos resultam em condutividade eletrônica, que é indesejável em eletrólitos sólidos. Na prática, para que o material tenha aplicação como eletrólito sólido, a razão entre condutividade iônica e condutividade eletrônica deve ser igual ou maior que 100 [6].

A condutividade elétrica total ( $\sigma_T$ ) em um eletrólito é dada pela equação I.1.

$$\sigma_T = \sum_i n_i (z_i e) \mu_i \quad (I.1)$$

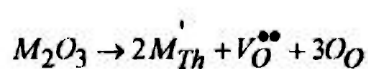
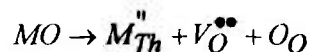
onde  $n_i$ ,  $z_i$  e  $\mu_i$  são a concentração, valência e mobilidade do  $i$ -ésimo portador de carga e  $e$  é a carga eletrônica.

Os diferentes tipos de defeitos iônicos e eletrônicos que podem estar presentes em um sólido iônico são convencionalmente representados pela notação de Kröger-Vink, que especifica a natureza, posição e carga efetiva do defeito. A tabela I.3 apresenta alguns defeitos puntiformes representados pela notação de Kröger-Vink, na qual ' significa uma carga efetiva negativa, ' significa uma carga efetiva positiva, e  $\times$  significa uma carga efetiva neutra.

Tab. I.3: Notação de Kröger-Vink para defeitos puntiformes [24].

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO
$e'$	elétron livre
$V_O^x$	vacância de oxigênio neutra
$V_O^{''}$	vacância duplamente ionizada
$O_O^x$	oxigênio normal da rede
$M_M^x$	cátion normal da rede
$Me_M'$	dopante com carga efetiva negativa
$Me_M^{''}$	dopante com dupla carga efetiva negativa

Os defeitos predominantes em óxidos com estrutura do tipo fluorita são as vacâncias de oxigênio. Quando óxidos do tipo MO ou  $M_2O_3$ , como por exemplo CaO e  $Y_2O_3$ , são incorporados à zircônia, pode-se escrever as equações que descrevem as reações de defeitos como:



Estas reações mostram que a introdução de cátions aliovalentes, com valência inferior a 4, produz um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio. Estes são os defeitos predominantes nas soluções sólidas à base de zircônia, e são os responsáveis pelo aumento da condutividade iônica.

### 1.6.2 Difusividade e Mobilidade

O processo de difusão ocorre em sólidos devido à presença de imperfeições ou defeitos [9]. O parâmetro que melhor descreve a difusão de uma espécie móvel é o coeficiente de difusão,  $D$ , comumente representado como:

$$D = D_0 \exp(-E_m / kT) \quad (1.2)$$

na qual  $E_m$  é a energia de ativação para difusão da espécie considerada, e  $D_o$  é o fator pre-exponencial,  $k$  é a constante de Boltzmann, e  $T$  a temperatura absoluta.

A difusão de uma espécie móvel está relacionada com a mobilidade,  $\mu$ , que pode ser expressa pela equação I.3.

$$\mu = \mu_o \exp(-\Delta H_m / kT) \quad (I.3)$$

$\Delta H_m$  representa a energia de ativação para migração dos portadores de carga iônicos.

A relação entre difusão e mobilidade de uma espécie é dada pela equação de Nernst-Einstein:

$$\mu = \frac{ZeD}{kT} \quad (I.4)$$

$Ze$  representa a carga. Desenvolvendo as equações, temos:

$$\mu = \gamma \frac{Ze}{kT} d_o^2 v_o D_o \exp(-\Delta G_m / kT) \quad (I.5)$$

$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$  é a energia livre de Gibbs para migração,  $d_o$  o parâmetro de rede,  $v_o$  a frequência de salto e  $\gamma$  um fator geométrico que leva em conta a estrutura cristalina.

A partir da equação I.5 pode ser visto que um aumento em  $\Delta H_m$  produz uma redução na mobilidade. Esse aumento pode ser um resultado de distorções na rede, ou da presença de complexos impureza-vacância, ou ainda da formação de aglomerados de vacâncias [23].

### 6.3 Condutividade elétrica

A descrição macroscópica do processo de condução elétrica, como o fluxo de uma espécie carregada, é geralmente interpretada atomisticamente em termos da expressão I.6.

$$\sigma = \sum_j \sigma_j = \sum_j C_j Z_j e \mu_j \quad (I.6)$$

na qual  $j$  é o tipo de portador de carga (elétrons, buracos, cátions e ânions);  $C_j$  é a concentração de portadores tipo  $j$ ;  $e$  é a carga do elétron;  $Z_j$  é o número de cargas eletrônicas e  $\mu_j$  é a mobilidade da espécie  $j$ .

A variação da condutividade em função da pressão parcial de oxigênio ( $P_{O_2}$ ) em condutores eletrônicos tipo  $p$  e tipo  $n$  é proporcional a  $(P_{O_2})^m$  ( $m = -1/4$  ou  $+1/4$ ). Em

geral estes óxidos são condutores tipo n em baixas pressões de oxigênio, e tipo p em altas pressões de oxigênio. A condutividade iônica independe da pressão parcial de oxigênio numa ampla região de temperaturas, denominada domínio eletrolítico [9].

Em eletrólitos sólidos a representação da dependência da condutividade iônica com a temperatura é dada por I.7, que foi obtida substituindo o valor da mobilidade iônica I.5 em I.6.

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp(-\Delta H_o / kT) \quad (I.7)$$

na qual  $A$  é uma constante. O gráfico do  $\log(\sigma T)$  versus  $1/T$  fornece um segmento de reta com coeficiente angular proporcional à energia de ativação para a condução.

Esta descrição da condutividade elétrica é baseada na hipótese de que a concentração de defeitos contidos no sólido em estudo seja suficientemente baixa para que não haja interação entre eles. Os resultados experimentais podem ser expressos em termos dos gráficos  $\log(\sigma T)$  ou  $\log(\sigma)$  versus  $1/T$ , pois a precisão experimental não é suficiente para diferenciar estas duas representações [24].

## I.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

### I.7.1 Apresentação da técnica

A medida de condutividade elétrica constitui um dos meios mais versáteis e sensíveis na caracterização de defeitos e mecanismos de mobilidade em sólidos. Uma técnica alternativa para avaliação de propriedades elétricas é a espectroscopia de impedância [25]. Nesta técnica as medidas de impedância são realizadas sobre uma ampla faixa de frequências, e as diferentes regiões do material são caracterizadas de acordo com seus tempos de relaxação ou constantes de tempo.

A técnica de espectroscopia de impedância em sólidos foi introduzida por Bauerle [26] em 1969, para a determinação precisa da condutividade em eletrólitos sólidos, e já é utilizada como uma técnica padrão para a caracterização elétrica de materiais [27].

Uma medida típica é feita em uma célula simétrica, como mostrada abaixo, constituída por um óxido eletrólito sólido com duas faces opostas recobertas por um metal  $M$ , que constitui o material do eletrodo.

$O_2, M / \text{óxido eletrólito sólido} / M, O_2$

A lei de Ohm relaciona a corrente  $I$  que atravessa um material ao ser submetido a uma diferença de potencial  $U$ .

$$U = Z.I \quad (I.8)$$

na qual  $Z$  representa a impedância desse material e pode ser representada pela equação I.9.

$$Z = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) \quad (I.9)$$

$\text{Re}(Z)$  é a parte real e  $\text{Im}(Z)$  é a parte imaginária da impedância  $Z$ ,  $j$  é a unidade imaginária, definida por  $j^2 = -1$ ,

Quando o material é submetido a uma tensão senoidal  $U(\omega)$  definida por:

$$U(\omega) = U_0 \exp(j\omega t) \quad (I.10)$$

a resposta em corrente  $I(\omega)$  medida é do tipo:

$$I(\omega) = I_0 \exp j(\omega t + \varphi) \quad (I.11)$$

na qual  $U_0$  e  $I_0$  são as amplitudes de sinal em tensão e em corrente, respectivamente,  $\omega$  é a frequência angular do sinal,  $t$  é o tempo,  $\varphi$  é o ângulo de fase. A impedância  $Z(\omega)$  pode então ser escrita conforme a equação I.12.

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp j(\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(-j\varphi) \quad (I.12)$$

Desenvolvendo em coordenadas cartesianas, podemos representar graficamente a impedância em um plano complexo, considerando-a como o seguinte vetor:

$$\vec{Z}(\omega) = \text{Re}(\omega)\vec{i} + \text{Im}(\omega)\vec{j} \quad (I.13)$$

Deste modo é utilizada a representação de Fresnel, e temos as seguintes relações:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (\text{I.14})$$

$$\text{Re}[Z(\omega)] = Z' = |Z| \cos \varphi \quad (\text{I.15})$$

$$\text{Im}[Z(\omega)] = Z'' = |Z| \text{sen } \varphi \quad (\text{I.16})$$

$$\varphi = \text{arctg} \frac{Z''}{Z'} \quad (\text{I.17})$$

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (\text{I.18})$$

A equação I.12 mostra que para cada frequência  $\omega$  corresponde um valor de impedância. A espectroscopia de impedância consiste em submeter o material a ser estudado a uma sucessão de sinais senoidais de frequências diferentes.

Temos que:

$$\omega = 2\pi f \quad (\text{I.19})$$

na qual  $f$  é a frequência do sinal e  $\omega$  é sua frequência angular, traça-se num mesmo gráfico a extremidade do vetor impedância obtido, para cada valor da frequência. O plano de representação, chamado plano de Nyquist, é tal que na abscissa tem-se a parte real ( $Z'$ ), e na ordenada tem-se o negativo da parte imaginária ( $-Z''$ ), como mostra a figura I.4.

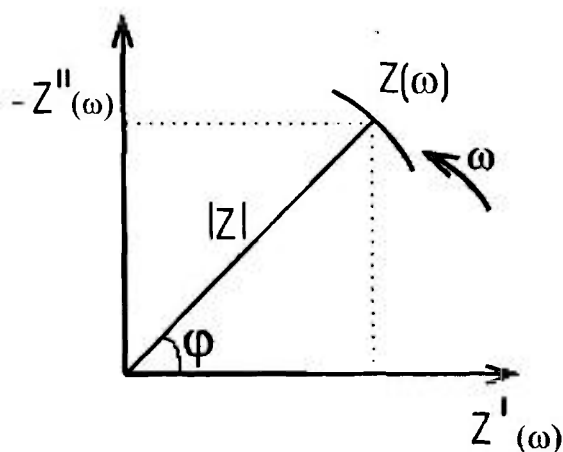


Fig. I.4: Representação da Impedância no Plano Complexo.

Além da impedância existem outras quantidades, medidas ou derivadas que também são utilizadas como forma de representação. Exemplos são: a admitância ( $Y^*$ ), o módulo elétrico ( $M^*$ ), e a constante dielétrica ( $\epsilon^*$ ), todas denominadas genericamente por imitância e representadas pelas seguintes equações:

$$Y^* = Y' + jY'' = \frac{1}{Z^*} \quad (I.20)$$

$$M^* = M' + jM'' = j\omega C_0 Z^* \quad (I.21)$$

$$\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon'' = \frac{1}{M^*} \quad (I.22)$$

e  $C_0$  é a capacitância da célula vazia, e vale:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A_0}{\ell} \quad (I.23)$$

na qual  $A_0$  é a área do eletrodo,  $\ell$  é a separação entre os eletrodos, e  $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-14}$  F/m, é a constante dielétrica do vácuo.

A tabela I.4 apresenta as relações entre as quatro funções de imitância.

Tab. I.4: Relações entre as quatro funções de imitância;  $\mu = j\omega C_0$ , e  $C_0$  é a capacitância da célula vazia.

	M	Z	Y	$\epsilon$
M	M	$\mu Z$	$\mu Y^{-1}$	$\epsilon^{-1}$
Z	$\mu^{-1} M$	Z	$Y^{-1}$	$\mu^{-1} \epsilon^{-1}$
Y	$\mu M^{-1}$	$Z^{-1}$	Y	$\mu \epsilon$
$\epsilon$	$M^{-1}$	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	$\epsilon$

Neste trabalho será adotada a representação em impedância.

### I.7.2 Comportamento das respostas em frequência

Para estudar o comportamento das frequências nos diagramas de impedância representaremos o material estudado como sendo um dielétrico. Um dielétrico se caracteriza eletricamente pela associação em paralelo de uma resistência (R) e de uma capacitância (C). Tal sistema é definido por sua resistência, sua capacitância, e sua frequência própria de oscilação  $f_0$ , à qual está associada a frequência angular  $\omega_0$ .

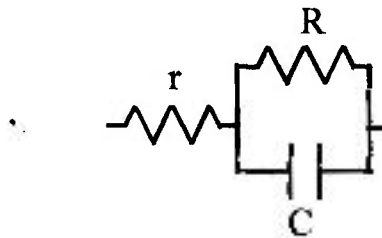


Fig. I.5: Circuito equivalente de um dielétrico RC em paralelo, em série com uma resistência  $r$ .

A figura I.5 representa o esquema elétrico equivalente de um elemento resistivo em série com um conjunto R-C paralelo. A impedância desse dielétrico pode ser escrita por:

$$Z_{\text{equiv}} = Z_r + Z_{RC} = r + \left(-j\omega C + \frac{1}{R}\right)^{-1} = r + \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} + j \frac{R^2 C \omega}{1 + (RC\omega)^2} \quad (\text{I.24})$$

separando em partes real e imaginária, temos:

$$\text{Re}[Z(\omega)] = \left[ r + \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} \right] \quad \text{e} \quad \text{Im}[Z(\omega)] = \left[ \frac{R^2 C \omega}{1 + (RC\omega)^2} \right] \quad (\text{I.25})$$

É possível exprimir a parte imaginária  $\text{Im}[Z(\omega)]$  em função da parte real  $\text{Re}[Z(\omega)]$ , obtendo-se a equação I.26.

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

que é a equação matemática de uma circunferência de centro  $r + R/2$ , e de raio  $R/2$ . Então, o plano de representação utilizado é tal que no eixo real tem-se a componente resistiva e, no imaginário, a capacitiva.

Dessa forma, um dielétrico do tipo RC é caracterizado por um diagrama de impedância representado por uma semicircunferência, convencionalmente chamada semicírculo. No caso de dois circuitos colocados em série, o diagrama obtido pode apresentar dois semicírculos; a condição para que isso ocorra é que as oscilações próprias ligadas a cada dielétrico sejam suficientemente distintas uma da outra. Praticamente, quando  $\omega_{01}/\omega_{02} > 100$ , os dois semicírculos correspondentes são separáveis. A impedância do sistema é, neste caso, representada pela equação I.27.

$$Z = Z'_1 + \frac{Z'_2 - Z'_1}{1 + \left( j \frac{\omega}{\omega_{01}} \right)} + \frac{Z'_3 - Z'_2}{1 + \left( j \frac{\omega}{\omega_{02}} \right)} \quad (\text{I.27})$$

A figura I.6 representa um diagrama correspondente a tal sistema.

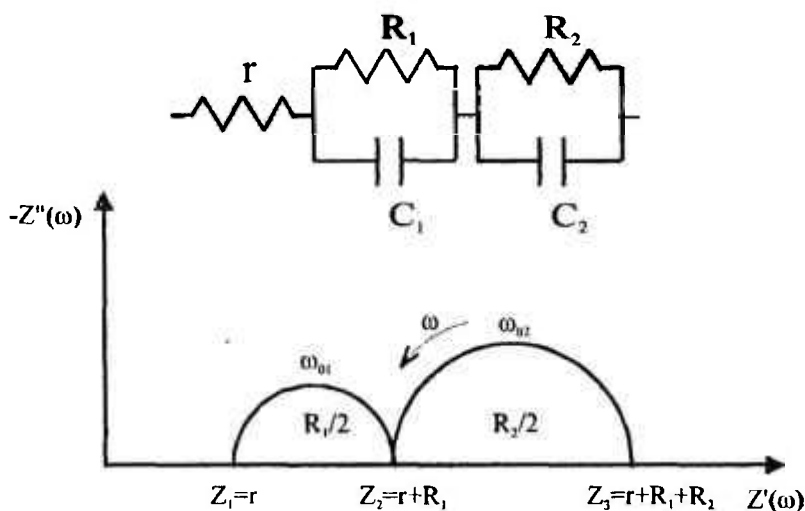


Fig. I.6: Diagrama de Impedância teórico de um elemento resistivo em série com dois conjuntos RC em paralelo.

Experimentalmente constata-se que os centros dos semicírculos não são localizados sobre o eixo real, e que os valores obtidos muitas vezes não permitem uma identificação imediata dos fenômenos envolvidos. É então necessário fazer uso de uma

resolução numérica dos diagramas. Quando isto ocorre temos a impedância do sistema representada pela equação I.28.

$$Z = Z_1' + \frac{Z_2' - Z_1'}{1 + (j\omega / \omega_{01})^{(1-\varphi_1)}} + \frac{Z_3' - Z_2'}{1 + (j\omega / \omega_{02})^{(1-\varphi_2)}} \quad (\text{I.28})$$

na qual  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  estão associados com a descentralização dos respectivos semicírculos:

$$\alpha_1 = \varphi_1 \frac{\pi}{2} \quad \text{e} \quad \alpha_2 = \varphi_2 \frac{\pi}{2} \quad (\text{I.29})$$

$\alpha_1$  e  $\alpha_2$  são os ângulos de descentralização dos semicírculos de alta e baixa frequências, respectivamente.

O diagrama de impedância idealizado, contendo três semicírculos, é mostrado na figura I.7. Ao estudar o eletrólito sólido  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ , Bauerle [26] relacionou um destes semicírculos com a resistência devida à polarização nos eletrodos, e os outros dois, ocorrendo a frequências mais altas, às características do eletrólito, especificamente, às condutividades devidas aos contornos de grão e aos grãos. Isto porque em amostras monocristalinas, ou de alta pureza, o semicírculo de frequência intermediária não é observado. Atualmente é reconhecido que o semicírculo de frequência mais elevada representa as características elétricas e dielétricas do interior dos grãos, em amostras policristalinas, e de volume no caso de monocristais. O semicírculo de frequência intermediária representa as características elétricas dos contornos de grão, contendo ou não fases secundárias; e o semicírculo de frequência mais baixa representa as reações que ocorrem na interface eletrólito-eletródo, genericamente denominadas polarizações do eletródo. A constante dielétrica dos contornos de grão é diferente da dos grãos e, em muitos materiais a sua condutividade intrínseca é bastante inferior à da componente intragranular. Por isso às vezes é conveniente interpretar o semicírculo de frequência intermediária, como um bloqueio exercido pelos contornos de grão ao processo de migração dos portadores de carga.

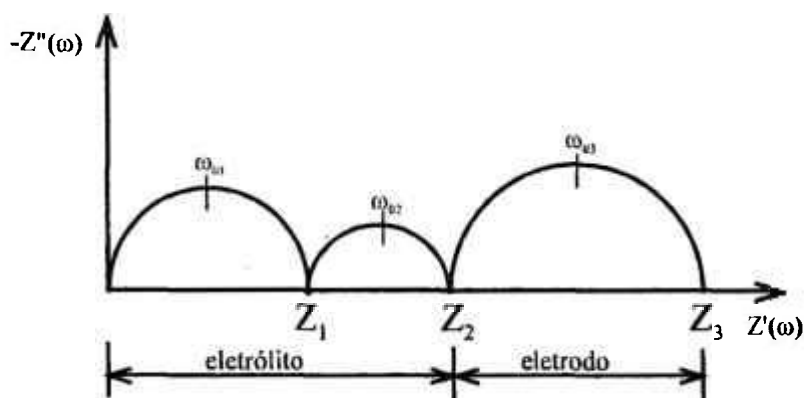


Fig. I.7: Diagrama de impedância ideal contendo três semicírculos.

Na figura I.7 a distância entre os interceptos do semicírculo de frequência mais elevada com o eixo real fornece a resistência intragranular. O segundo intercepto do semicírculo de frequência intermediária com o eixo real fornece a resistência total do eletrólito.

Na figura I.8 são mostrados esquematicamente os diagramas de impedância ideais correspondentes a alguns circuitos RC simples. Esses diagramas são muito simplificados pois não envolvem fatores como a descentralização dos semicírculos. Em muitos casos os semicírculos estão superpostos, devido às capacitâncias equivalentes não serem muito diferentes. Além disso, podem também ocorrer processos mais complexos relacionados com fenômenos controlados por difusão, ou decorrentes de heterogeneidades no material, resultando espectros de impedância diferentes de um simples semicírculo.

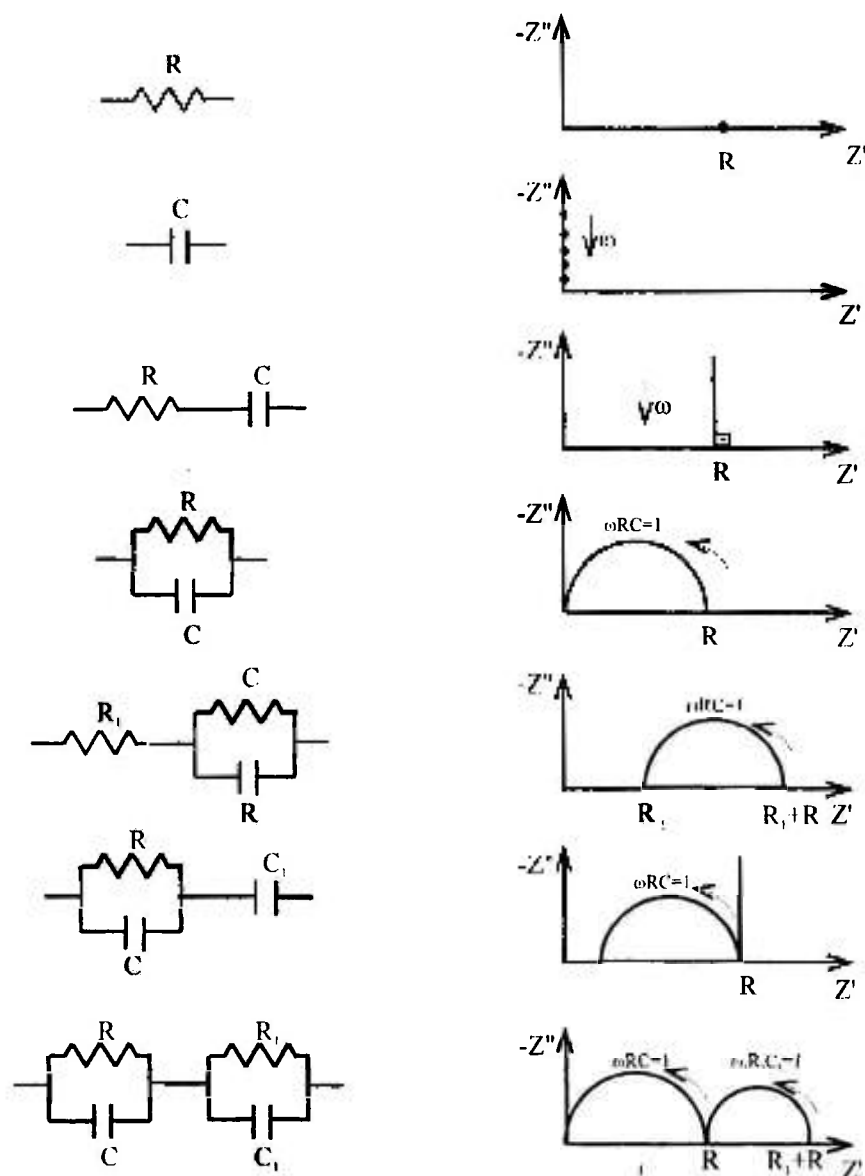


Fig. 1.8: Diagramas de Impedância de Circuitos Elétricos Equivalentes.

### 1.7.3 Modelos de bloqueio

Em sólidos policristalinos as propriedades de transporte são fortemente afetadas pela microestrutura, e o diagrama de impedância normalmente contém características que podem ser diretamente relacionadas à microestrutura. Muitos trabalhos foram desenvolvidos relacionando microestrutura e propriedades elétricas desde Bauerle em 1969 [26], que observou que os contornos de grão em zircônia estabilizada resultam em uma resistência adicional, pelo menos para temperaturas relativamente baixas. Alguns modelos foram feitos para explicar este efeito prejudicial à condutividade do material.

## 1.7.3.1 modelo de Bauerle

No modelo de Bauerle o bloqueio aos íons oxigênio é atribuído à precipitação de impurezas no contorno de grão, como é esquematizado na figura I.9.

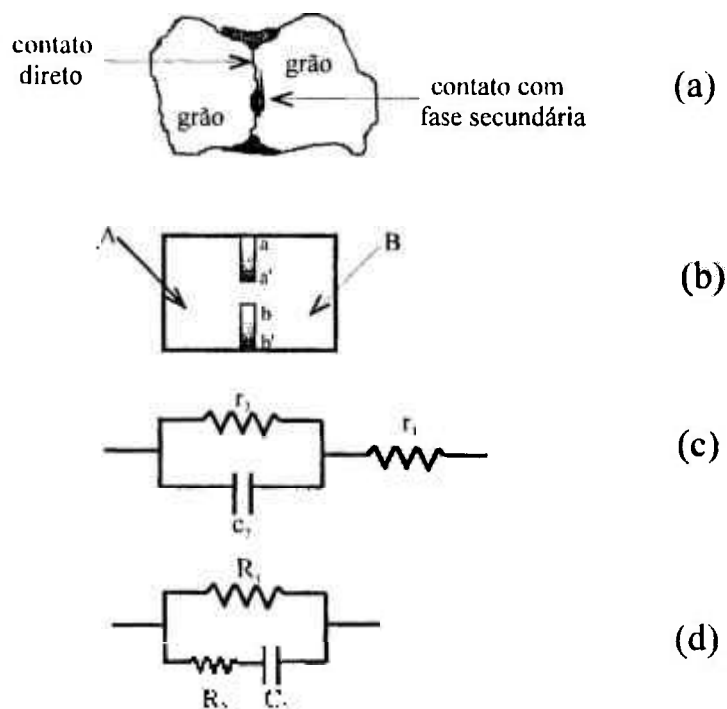


Fig I.9: Representação micrográfica da interface entre dois grãos: situação real (a), situação ideal (b), circuitos elétricos equivalentes segundo Bauerle [28] (c) e segundo Schouler [29].

No esquema da figura I.9.b os domínios  $A$  e  $B$  representam dois grãos de zircônia em contato, limitados pela interface  $aa'bb'$ ; os segmentos  $aa'$  e  $bb'$  são as frações desta interface ocupadas pela fase intermediária segregada e  $a'b$  a região da interface sem fase intermediária. O circuito elétrico equivalente deduzido por Bauerle é representado em I.9.c, onde  $r_1$  representa a resistência do eletrólito no interior dos grãos,  $r_2$  a resistência de contato entre os grãos que não estão separados pela fase intermediária (interface  $a'b$ ),  $c_2$  é a capacitância associada à fase intermediária presente nos contornos de grão e suposta menos condutora que a matriz.

Este modelo tem sido bastante utilizado para explicar o bloqueio exercido por impurezas segregadas nos contornos de grão. Entretanto, em alguns casos não foram

observadas quaisquer fases precipitadas ao longo dos contornos de grão e, ainda assim, o semicírculo intergranular foi detectado.

Outra crítica a este modelo é que o efeito de condução ao longo dos contornos de grão não é considerado [25].

### 1.7.3.2 modelo de Schouler

Foi proposto um modelo com um circuito equivalente em paralelo (figura I.9.d), que leva em conta o esquema micrográfico da figura I.9.b, esse modelo supõe que:

- a fase intermediária segregada é pouco permeável aos íons  $O^{2-}$ ,
- o contato entre dois grãos não apresenta resistência adicional notável.

Nessas condições, podemos separar os íons  $O^{2-}$  em duas categorias:

- aqueles que atravessam os contornos de grão onde a interface é livre de qualquer fase intermediária,
- aqueles que são bloqueados nos contornos de grão onde a fase intermediária está presente.

O circuito equivalente desta descrição compreende duas ramificações em paralelo representando o comportamento elétrico das duas categorias de portadores de carga. A primeira categoria é associada a uma resistência pura  $R_1$ . O segundo ramo do circuito comporta uma capacitância  $C_2$  associada à fase intermediária e, em série com esta capacitância está uma resistência  $R_2$  que representa o bloqueio dos íons  $O^{2-}$ . Esta capacitância está associada não somente à capacidade geométrica da fase intermediária como no esquema I.9.c, mas também ao bloqueio de íons. Este modelo evita uma dificuldade encontrada por Bauerle. O valor experimental da capacitância  $C_2$  determinada por este autor é considerável ( $5 \mu\text{F}/\text{cm}$ ) para ser associada exclusivamente à fase intermediária presente. A partir deste valor, Bauerle determinou que a espessura da fase intermediária deveria ser igual ou inferior a  $7 \text{ \AA}$ , que ele mesmo considerou não corresponder à existência de uma fase definida, em particular, isolante.

### 7.3.3 Comparação entre os dois modelos

É comum se fazer uma escolha entre os modelos. Um parâmetro para esta seleção é a extensão da fase segregada nos contornos de grão. Se a fase segregada se estender por quase todo o contorno, e o contato intergranular ocorrer em pontos isolados, é mais adequado adotar o modelo em série. Se, no entanto, a distribuição da fase segregada for discreta, fica difícil imaginar uma resistência adicional, e é preferível

visualizar a situação em termos de um bloqueio parcial dos portadores de carga. Outro modo de se fazer esta seleção é por meio do estudo dos parâmetros característicos de cada modelo. No modelo em série este parâmetro é a resistência dos contornos de grão, enquanto que no modelo em paralelo, pode-se calcular a fração de portadores de carga que são bloqueados nos contornos de grão ( $\alpha_R$ ), denominado fator de bloqueio e representado pela equação I.30.

$$\alpha_R = \frac{R_{cg}}{R_f + R_{cg}} \quad (I.30)$$

na qual  $R_g$  e  $R_{cg}$  são os parâmetros de resistência que descrevem o comportamento intragranular e intergranular, respectivamente. É um fator adimensional, isto é, independe do fator geométrico da célula de medida. Isto é importante quando são comparados resultados de diferentes células, ou quando são usadas células com imprecisão na determinação de seu fator geométrico, como é o caso de células de eletrodos puntiformes [28].

Recentemente [29], estudos em cerâmicas à base de zircônia contendo alumina ou poros relacionaram o efeito de bloqueio com a formação de zonas bloqueantes, onde os portadores de carga são aprisionados e deixam de contribuir para o transporte de corrente elétrica. Este efeito diminui de intensidade à medida que a condutividade da matriz aumenta. As zonas bloqueantes se formam ao redor das superfícies internas impermeáveis aos portadores de carga, por exemplo, interfaces de uma segunda fase precipitada na matriz, trincas e poros. Em concordância em essa interpretação, os resultados são melhor expressos em termos de qualquer parâmetro que apresente a concentração de íons bloqueados, do que em termos de uma resistência adicional.

Além do fator de bloqueio em resistência ( $\alpha_R$ ), podemos também introduzir um coeficiente adimensional de frequência, definido de maneira similar ao anterior pela equação I.31.

$$\alpha_F = \frac{f_{0cg}}{f_{0R}} \quad (I.31)$$

na qual  $f_{0cg}$  é a frequência de relaxação dos contornos de grão, e  $f_{0g}$  é a frequência de relaxação dielétrica do material (medida na resposta intragrão).

Esses parâmetros permitem avaliar efeitos de impurezas ou segundas fases e contornos de grão, que prejudicam a condutividade elétrica de eletrólitos sólidos cerâmicos.

### 1.8 MÉTODOS PARA PREPARAÇÃO DE CERÂMICAS

Vários métodos compreendendo três fases, a fase sólida, a fase líquida, e a fase vapor, tem sido usados no processamento de pós cerâmicos. Os métodos de fase sólida constituem as rotas convencionais baseadas em reações de estado sólido. Eles envolvem múltiplas fases de preparação tais como mistura, moagem, sinterização, etc., e quase sempre não são obtidas homogeneidade e totalização das reações. Além disso, reações no estado sólido normalmente necessitam de altas temperaturas para seu processamento. Por outro lado, as rotas por fase vapor, onde podemos citar a deposição química por vapor (CVD), são capazes de formar deposições seletivas e de alta pureza de nanopartículas. Os principais problemas são o alto custo dos equipamentos e a escassez de materiais de partida voláteis apropriados. Com as vantagens na produção de materiais homogêneos em formas complexas com baixas temperaturas de calcinação, e fornecendo fácil controle da estequiometria dos metais, as rotas de fase líquida podem oferecer alternativas práticas às técnicas convencionais na síntese dos pós [29].

Entre as técnicas químicas que envolvem fase líquida podemos citar: precipitação simultânea, sol-gel, síntese hidrotérmica, decomposição evaporativa de soluções e polimerização em meio orgânico. Estas técnicas permitem o controle da composição química, da distribuição granulométrica e da homogeneidade química da mistura. O domínio dessas variáveis possibilita o controle da microestrutura da cerâmica sinterizada, levando a um corpo com propriedades físicas reprodutíveis [31].

Dentre os vários processos de síntese utilizados, a polimerização em meio orgânico se mostrou um dos mais promissores. Baseia-se na capacidade que certos ácidos orgânicos (ácidos alfa-piroxicarboxílicos) possuem de formar quelatos com elevado número de cátions. Os cátions podem estar na forma de nitratos, cloretos, oxalatos, acetatos, hidróxidos, que são adicionados à solução aquosa concentrada do ácido. A completa complexação dos cátions torna a solução límpida. Certos sais exigem a adição de gotas de ácido nítrico e água para completa dissolução.

Comparado à maioria dos ácidos desta categoria, o ácido cítrico é o mais utilizado no processamento de materiais cerâmicos por esta técnica. Os complexos típicos íons metálicos-citrato são bastante estáveis em função da forte coordenação e envolvem dois grupos carboxílicos e um hidroxílico, como se observa na figura I.10.

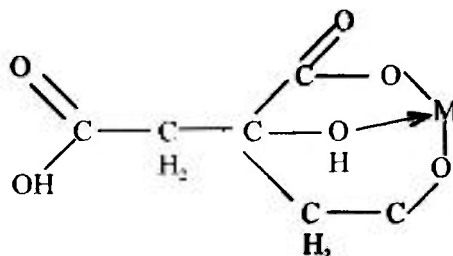


Fig. I.10: Complexo citrato-íon metálico.

A polimerização em meio orgânico baseia-se no processo originalmente desenvolvido por Pechini [32] na década de 60 para preparação de titanatos e niobatos. Partindo-se de uma solução aquosa de citratos de cátions metálicos, quando se adiciona um álcool polihidroxílico a esta solução e se eleva a temperatura para aproximadamente 90 °C, ocorre uma reação de condensação formando um éster e liberando água.

Com elevação da temperatura para 110 - 140 °C ocorre a poliesterificação, fixando e distribuindo homogeneamente os cátions ao longo da cadeia orgânica. Com eliminação do excesso de solvente, forma-se uma resina com alta viscosidade e aspecto vítreo que impede a segregação dos cátions durante a decomposição térmica. A oxidação ocorre simultaneamente à saída da matéria orgânica, gerando uma fase cristalina com homogeneidade química e estrutural.

A técnica se tornou conhecida a partir dos estudos feitos por Anderson para preparação de perovskitas. Foi verificada a viabilidade do método para síntese de mais de 100 óxidos compostos [33, 34]. Esta técnica foi também estudada na preparação de SrTiO<sub>3</sub> para capacitores.

Um amplo trabalho de pesquisa tem sido desenvolvido nos últimos anos no Brasil para obtenção de SnO<sub>2</sub>, ZnO, PZT, PMN, PSZ, PLZT [35-49].

Uma variação do processo Pechini foi estudada substituindo o ácido cítrico, que tem 4 sítios ativos, pelo ácido poliacrílico, que tem 28 sítios reativos. O grande número de sítios favorece as ligações cruzadas, dificultando a segregação de cátions na decomposição térmica e também diminui a concentração de etileno glicol necessária, baixando o custo [50].

Na decomposição térmica deve-se considerar alguns fatores para se ter a formação de uma microestrutura desejável. A temperatura no interior é muito maior que a indicada no termopar, sendo que a quantidade de amostra e a porcentagem do oxigênio na atmosfera do forno influenciam diretamente na quantidade de calor liberado (na velocidade de reação). Ambos, temperatura e atmosfera, também afetam a formação do pescoço e crescimento de cristalitos, formando aglomerados fortes. Temperatura e concentração de oxigênio muito baixas podem deixar resíduos de carbono no pó obtido.

A razão entre as massas de ácido cítrico e de etileno glicol assim como a quantidade de água presente influenciam na morfologia de aglomerados. Constatou-se que 60:40 é a razão que permite a formação de uma massa expandida altamente porosa de fácil desagregação. A quantidade de água também é importante pois sua saída na forma de vapor provoca expansão da resina.

Durante a decomposição forma-se inicialmente o poliéster expandido, depois ocorre a carbonização e a decomposição do material orgânico. Alguns metais, assim como a concentração de  $\text{HNO}_3$ , funcionam como catalizadores da poliesterificação, favorecendo a expansão da massa de resina.

Um dos fatores positivos da utilização do método da solução orgânica de citratos é a obtenção de um pó altamente reativo para a sinterização. A tabela I.5 apresenta a área de superfície para diversos pós obtidos usando-se este método.

Tab.I.5: Área de superfície em função da temperatura de calcinação para diversos pós preparados a partir de solução orgânica de citratos [31].

Composto	Temperatura de calcinação ( °C)	Área de Superfície (m <sup>2</sup> /g)
BaTiO <sub>3</sub>	600	18,1
BaTiO <sub>3</sub>	800	8,6
BaTiO <sub>3</sub>	1000	3,8
PZT	600	6,0
SrTiO <sub>3</sub>	700	17,0

*1.9 OBJETIVOS:*

Com o propósito de diminuir a temperatura de sinterização necessária para obter cerâmicas de  $\text{ThO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  com densidade maior que 92 % da densidade teórica, para aplicação como eletrólito sólido em dispositivos sensores de oxigênio, é empregado um método químico de polimerização em meio orgânico, conhecido como método Pechini [32] na obtenção dos pós. São também confeccionados pós com adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com a finalidade de verificar o efeito desse óxido na sinterabilidade da zircônia [17]. As cerâmicas obtidas a partir desses pós são caracterizadas eletricamente por espectroscopia de impedância para verificar a formação de solução sólida zircônia-ítria e a influência da nióbia nas propriedades elétricas da zircônia-ítria.

O objetivo deste trabalho consiste na obtenção de eletrólitos sólidos de zircônia-ítria com e sem adição de nióbia, a partir de pós obtidos pelo método Pechini e sinterizados a temperaturas mais baixas que as convencionais, e a caracterização elétrica da cerâmica.

Neste capítulo são descritos os materiais para a preparação dos pós cerâmicos, as análises químicas e físicas e os métodos de preparação química e por síntese de estado sólido. Em seguida são descritos os processos de sinterização, a análise das pastilhas cerâmicas por meio de densidade aparente, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. É dado destaque, na parte final, às análises por meio de espectroscopia de impedância.

### II.1. MATERIAIS

O óxido de tório ( $\text{ThO}_2$ ) foi obtido a partir da calcinação do oxalato de tório [ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ] produzido no IPEN. Foram utilizados óxido de ítrio P.A. de procedência norte-americana e óxido de nióbio Nuclemon. O teor de pureza de cada material foi determinado por análise espectrográfica semiquantitativa.

### II.2. MÉTODOS

Os eletrólitos sólidos à base de tória foram preparados com os pós obtidos por síntese de estado sólido e também pela técnica Pechini [32] ou da solução orgânica dos citratos, que no decorrer do trabalho será denominada técnica dos citratos.

A síntese de estado sólido consistiu na mistura dos óxidos na proporção desejada, em um almofariz de ágata, com álcool isopropílico como meio líquido para facilitar a homogeneização.

O método químico dos citratos foi utilizado por ser um método relativamente simples, obtendo-se pós mais homogêneos do que por síntese do estado sólido. A desvantagem do método consiste na dificuldade de eliminação dos orgânicos que são introduzidos no processamento.

A figura II.1 apresenta o fluxograma descritivo da sequência experimental para a preparação dos pós de  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 3, 6, 9$  e  $12$ ) pelo método dos citratos.

Ácido cítrico e etileno glicol na proporção 60:40 em peso são misturados em um bequer e mantidos sob agitação constante e aquecimento a  $60^\circ\text{C}$ . Em um segundo bequer são misturados os nitratos dos cátions nas proporções desejadas sob agitação e aquecimento a aproximadamente  $60^\circ\text{C}$ . O conteúdo dos dois bequers é misturado e a temperatura é elevada para  $110^\circ\text{C}$ , iniciando a saída do excesso de nitrato na forma de  $\text{NO}_2$  e, continuando a agitação e aquecimento, forma-se uma resina de cor marrom. A transformação da resina para óxido é dividida em duas etapas: uma calcinação a  $400^\circ\text{C}/6 \text{ h}$  ao ar dando origem a um pó preto (essa coloração se deve à presença de carbono), seguida de uma calcinação a  $800^\circ\text{C}/24 \text{ h}$  sob fluxo de oxigênio para facilitar a saída do carbono, formando-se então  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 3, 6, 9$  e  $12$ ).

A figura II.2 apresenta o fluxograma descritivo de preparação e análise dos eletrólitos sólidos à base de tória.

Os pós obtidos foram submetidos a análise de tamanho médio de partículas ou de aglomerados por sedimentação com um equipamento Micromeritics modelo 5100 e por

espalhamento de laser com um equipamento CILAS modelo 1064, e análise por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio Philips modelo XL30 e microscopia eletrônica de transmissão com um Microscópio JEOL modelo JEM 200C.

Parte desse pó foi misturada mecanicamente com 0,25 mol% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , utilizando álcool isopropílico para facilitar a homogeneização. Foi feita a compactação uniaxial em forma de discos de 10 mm de diâmetro e aproximadamente 2 mm de espessura, com pressão de 147 MPa e sinterização a 1550 °C /2 h, obtendo-se eletrólitos sólidos de  $\text{ThO}_2$ :x mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  com e sem a adição de 0,25 mol% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Esses eletrólitos foram analisados por medidas de densidade hidrostática, difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, e caracterizados eletricamente por espectroscopia de impedância.

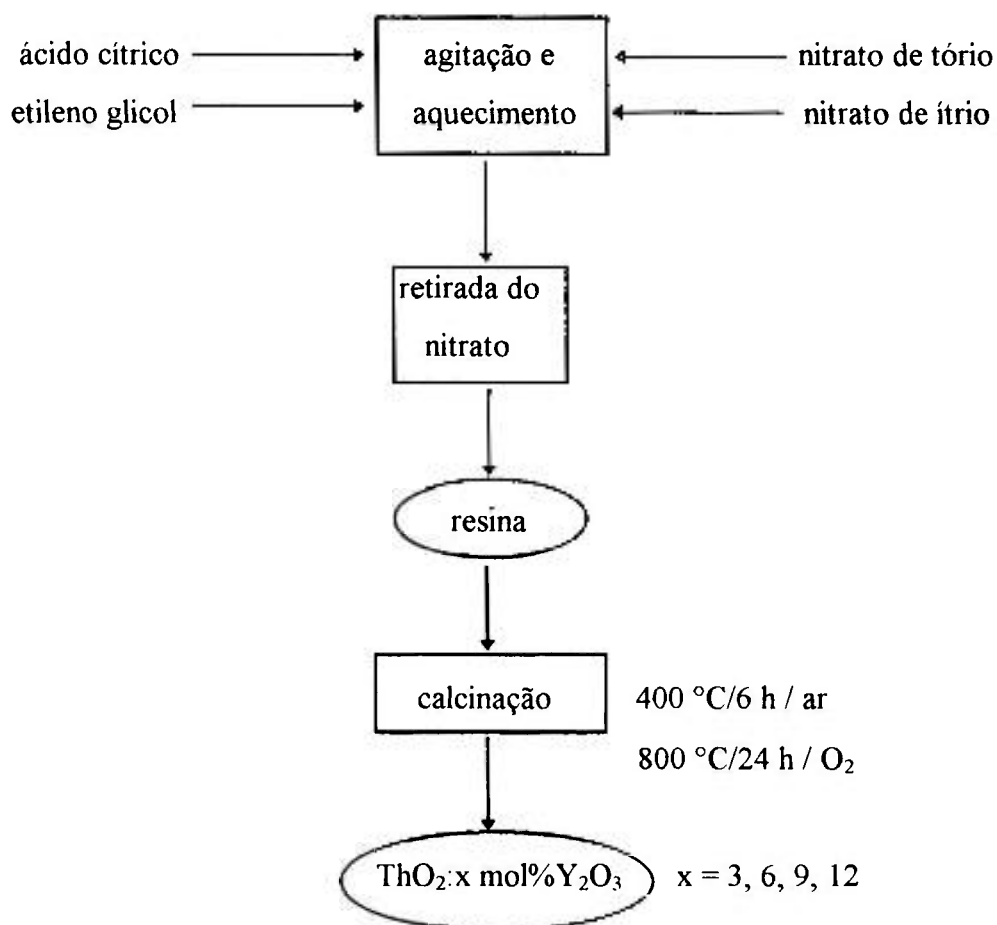
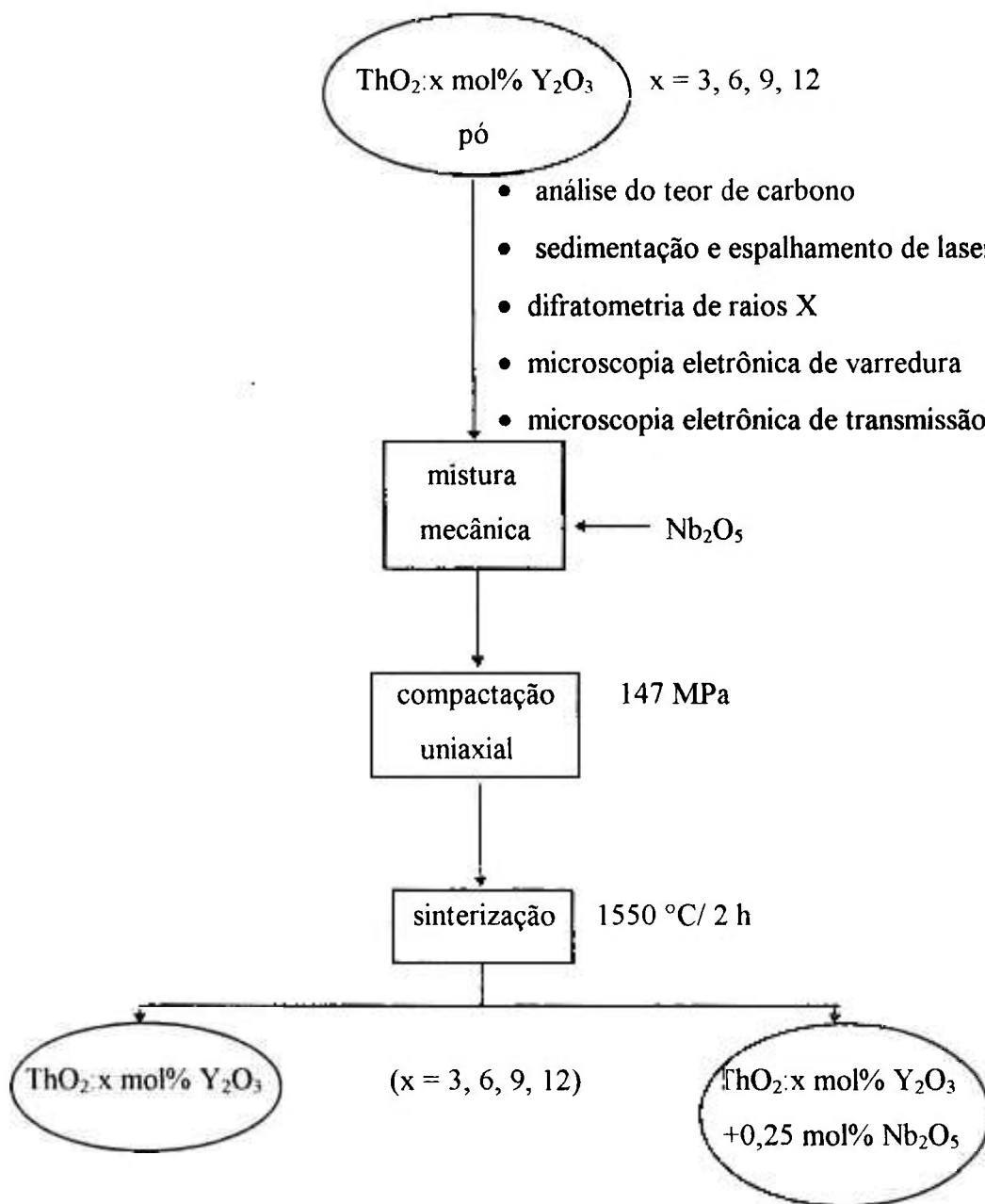


Fig. II.1: Sequência experimental para a preparação dos pós de  $\text{ThO}_2$ :x mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , pela técnica dos citratos.



A  
N  
Á  
L  
I  
S  
E  
S

- densidade hidrostática aparente
- difratometria de raios X
- microscopia eletrônica de varredura
- espectroscopia de impedância

Fig. II.2: Sequência experimental para a preparação e análises dos eletrólitos sólidos de tória-ítria com e sem adição de nióbia.

### II.2.1 ANÁLISE DOS PÓS

#### II.2.1.1 Determinação do teor de carbono

O teor de carbono residual dos pós obtidos pela técnica dos citratos foi determinado pela técnica analítica da fusão em atmosfera de oxigênio e determinação do teor de carbono pelo detector via radiação de infravermelho. O equipamento utilizado foi um analisador de carbono Leco CS244.

#### II.2.1.2 Sedigrafia de Raios X

Para a determinação da distribuição de tamanho médio de partículas foi feita análise sedigráfica em um aparelho Micromeritics, modelo 5100, que mede na faixa de 0,18 a 300  $\mu\text{m}$ . Esse equipamento registra a porcentagem de massa acumulada em função do diâmetro equivalente das partículas. A concentração das partículas em suspensão como função do tempo e da altura de sedimentação é determinada por meio de um feixe de raios X incidente. A célula de sedimentação onde localiza-se a amostra é deslocada continuamente perpendicular em relação ao feixe incidente. A velocidade de sedimentação das partículas é calculada pela lei de Stokes, a qual aplica-se a partículas com formato esférico. Na prática, partículas esféricas não são encontradas, então seu tamanho é descrito pelo diâmetro de uma esfera do mesmo material com a mesma massa da partícula em questão, denominado diâmetro esférico equivalente.

$$D_m = 18 \eta_v h_l (\rho_s - \rho_0) g t,$$

na qual  $D_m$  = diâmetro médio esférico equivalente das partículas,

$\eta_v$  = viscosidade do líquido da suspensão,

$h_l$  = altura da coluna do líquido,

$\rho_s$  = densidade da suspensão,

$\rho_0$  = densidade do líquido da suspensão,

$g$  = aceleração da gravidade e,

$t$  = tempo de queda da partícula.

O método de preparação da amostra consiste na obtenção de uma solução contendo 1 g do pó em 50 ml de água, que é misturada com um agente dispersante, no caso hexametáfosfato de sódio, e homogeneizada por aproximadamente 6 min em ultrassom.

### II.2.1.3 Espalhamento de laser

Um outro método de medida de diâmetro médio equivalente da partícula foi espalhamento de laser. A luz coerente de um laser de baixa potência, emitindo em um comprimento de onda de 830 nm, atravessa uma célula contendo uma amostra do pó a ser analisado em suspensão em um líquido apropriado; como resultado, o feixe de luz é difratado. A distribuição da energia da luz na figura de difração depende do tamanho das partículas; quanto menor a partícula, maior o ângulo de difração. Esse método permite a determinação de tamanho médio de partículas na faixa de 0,1 a 500  $\mu\text{m}$ .

### II.2.1.4 Área de superfície específica

Foi feita análise para determinar área de superfície específica das partículas, com um equipamento Area-meter II, Strohlein Instruments. O método é aplicado para determinação de área de superfície específica de substâncias sólidas de acordo com o método BET (Brunauer, Emmet e Teller). Substâncias sólidas possuem a característica de adsorver moléculas de gás em sua superfície. A dependência da quantidade de gás adsorvida à pressão uniforme e temperatura constante, é denominada isoterma de adsorção. A partir dessa isoterma de adsorção pode ser calculado o número de moléculas de gás que podem formar uma camada monomolecular completa sobre a superfície. Este número multiplicado pelo espaço ocupado por uma única molécula resulta na área total de superfície da substância sólida. O método permite a determinação da área de superfície específica, uma vez que a massa da amostra é conhecida. A preparação da amostra consiste na pesagem do pó a ser analisado, seguida de aquecimento a aproximadamente 100 °C para eliminação da umidade. Foi usado nitrogênio como gás a ser adsorvido. O princípio de medida é baseado no uso de dois recipientes de adsorção de volumes iguais: um deles é preenchido com a amostra (recipiente de medida) e o outro permanece vazio (recipiente de referência). Um fluxo de nitrogênio líquido à pressão atmosférica é mantido em ambos os recipientes, que são então resfriados até a temperatura de nitrogênio líquido. A adsorção do nitrogênio na superfície da amostra resulta em uma diferença de pressão entre os recipientes de medida e de referência, a qual é indicada em um manômetro diferencial. A análise das curvas de adsorção de nitrogênio durante o resfriamento e da dessorção durante o retorno do pó à temperatura ambiente permite a aferição da área específica do pó.

### II.2.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão

Para a observação do tamanho médio das partículas, foi feita análise por microscopia eletrônica de transmissão. Nessa técnica um feixe de elétrons incide na superfície da amostra e sai na superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos. A lente objetiva forma a primeira imagem da distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados, as lentes restantes aumentam a imagem para observação na tela ou chapa fotográfica. A imagem do microscópio eletrônico de transmissão é uma reprodução fiel e ampliada da distribuição dos elétrons que deixam a parte inferior da amostra. Esses elétrons transmitidos podem ser espalhados elástica e inelasticamente, e podem ser utilizados dependendo da informação que se deseja. A preparação do pó a ser observado consiste na obtenção de uma dispersão em água, com o auxílio de um agente dispersante, hexametáfosfato de sódio, utilizando ultrassom. Esta dispersão é pulverizada sobre o porta-amostras, e recoberta com ouro por meio de sputtering em plasma de argônio.

### II.1.2.6 Difractometria de raios X

Foi utilizada a técnica de difração de raios X com a finalidade de verificar se o óxido de ítrio forma solução sólida com o óxido de tório. Esta técnica consiste na incidência de um feixe de raios X sobre a amostra, segundo um ângulo  $\theta$ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos  $d_{hkl}$ , devem satisfazer a Lei de Bragg .

$$n \lambda = 2 d \sin \theta,$$

na qual  $\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente,

$d$  = distância interplanar,

$\theta$  = ângulo de incidência do feixe.

Com o auxílio de um software que calcula o parâmetro de rede a partir dos valores de  $2\theta$  ou das distâncias interplanares e seus respectivos índices de Miller, compara-se os valores do parâmetro de rede da tória pura com o da tória com adição de ítria.

Foi utilizado um difratômetro Philips modelo 3710, nas seguintes condições: radiação cobre  $K\alpha$ , 40 kV e 40 mA.

### II.2.2 ANÁLISE DAS PASTILHAS

Com as amostras sinterizadas foram feitas as seguintes análises: medidas de densidade aparente utilizando o método do empuxo, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância.

#### II.2.2.1 Densidade

A densidade aparente foi determinada pelo método do empuxo, utilizando água como meio líquido.

O cálculo da densidade aparente ( $\rho$ ) é feito utilizando-se a seguinte equação:

$$\rho = \frac{M_s}{M_U + M_i} \cdot \rho_{H_2O}$$

na qual:  $M_s$  = massa seca

$M_U$  = massa úmida

$M_i$  = massa imersa

$\rho_{H_2O}$  = densidade da água na temperatura de medida

A massa imersa é determinada com a amostra imersa em água. A temperatura da água é determinada durante a análise. Em seguida, retira-se o excesso de água da amostra com um papel absorvente e determina-se a massa úmida. Após deixar a amostra por aproximadamente 20 min a 100 °C, determina-se sua massa seca. A determinação da massa foi feita com uma balança analítica Mettler modelo H315, com precisão de  $10^{-4}$  g. Para a determinação da densidade relativa das cerâmicas, empregou-se no cálculo da densidade teórica a massa calculada a partir das porcentagens em peso de cada elemento e o volume calculado a partir do parâmetro de rede determinado por DRX.

#### II.2.2.2 Difratometria de raios X

Foi feita análise por meio de difratometria de raios X em uma face plana da amostra, na faixa angular de  $2\theta$  de 25 a 95°. Com os resultados obtidos foi calculado o parâmetro de rede da zirconia-ítria com o auxílio do software mencionado anteriormente.

#### II.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A determinação do tamanho médio de grão, bem como da homogeneidade estrutural e porosidade das cerâmicas foi feita por meio de microscopia eletrônica de

varredura, com um microscópio Philips modelo XL30. É uma técnica na qual a superfície da amostra é varrida por um feixe colimado de elétrons. A interação entre a radiação e a superfície da amostra pode resultar na produção de elétrons secundários, de fótons por catodoluminescência, de raios X ou de retroespalhamento de elétrons. A microssonda de varredura utiliza a radiação X produzida pela interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra. A microssonda pode também ser usada para produzir uma imagem do material sob observação.

As amostras sinterizadas foram embutidas em resina, desbastadas em carvão de silício e polidas em uma politriz Struers DP-09, sucessivamente com pastas de diamante 15, 9, 6 e 1  $\mu\text{m}$ .

Com a finalidade de revelar os contornos de grão, efetuou-se ataque químico em ácido ortofosfórico quente durante aproximadamente 20 min, seguido de um ataque térmico a 1500 °C durante 30 min. Essa combinação de ataque químico seguida de ataque térmico foi escolhida após várias tentativas com cada um deles individualmente em diferentes intervalos de tempo, sem que houvesse a revelação dos contornos de grão.

#### II.2.2.4 Espectroscopia de impedância

As propriedades elétricas foram estudadas em amostras na forma de discos. Foram depositados eletrodos de platina por sputtering em plasma de argônio nas faces paralelas da amostra. Algumas análises foram feitas com pasta de platina Demetron 308; após a aplicação da pasta de platina, foi feita a secagem em estufa a aproximadamente 60 °C e eliminação dos resíduos orgânicos a 800 °C/1 h.

A câmara porta-amostras permitiu a montagem e, portanto, o estudo de três eletrólitos que são dispostos sobre um círculo centralizado com o eixo do forno. Desta forma as amostras são submetidas às mesmas condições experimentais de temperatura e pressão parcial de oxigênio. A figura II.3 apresenta o esquema do porta-amostras, onde os eletrólitos são dispostos sobre uma placa de platina comum, que constitui um dos eletrodos. Cada um dos eletrólitos é mantido sob pressão por uma haste de alumina, sob a qual se localiza uma placa de platina, que constitui o outro eletrodo. Um fio de platina, inserido na haste de alumina, faz o contato elétrico entre essa placa de platina e um conector bnc localizado fora do forno. Esse conector bnc permite a ligação com o analisador de impedância por meio de cabo coaxial de 1 m de comprimento. Localizado na região central das amostras está um termopar de Pt/Pt-10%Rh ligado a

um multímetro Fluke 8050A, para a monitoração da fem do termopar.

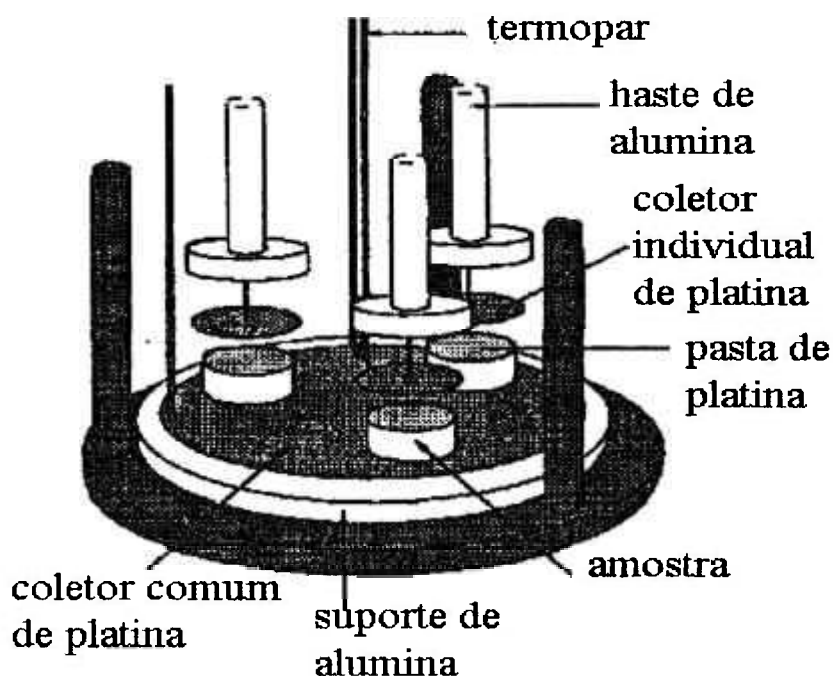


Fig.II.3: Detalhe da câmara porta-amostras para análise por meio de espectroscopia de impedância.

As medidas foram feitas em um analisador de impedância Hewlett Packard modelo 4192A, acoplado a um controlador HP 900/340, uma impressora ThinkJet e um traçador gráfico ColorPro, ambos da Hewlett Packard. A varredura de frequências pode ser feita desde 5 Hz até 13 MHz, com amplitudes de sinal de 5 mV até 1V. A maior parte das medidas foi feita ao ar e algumas com fluxo de argônio, a fim de localizar as regiões de frequência em que ocorre polarização de eletrodo. A faixa de temperatura de análise foi de 250 °C até 600 °C. A resolução dos espectros de Nyquist ( $-Z''$  x  $Z'$ ) foi feita com o auxílio de programas de resolução numérica, que permitem obter as principais características de cada componente, ou seja, a frequência de relaxação, a resistência, a capacitância e o ângulo de descentralização.

#### ANÁLISE DOS DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA:

Um diagrama típico de impedância de uma cerâmica de  $\text{ThO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$  é mostrado

na figura II.4. Os números representam o logaritmo da frequência.

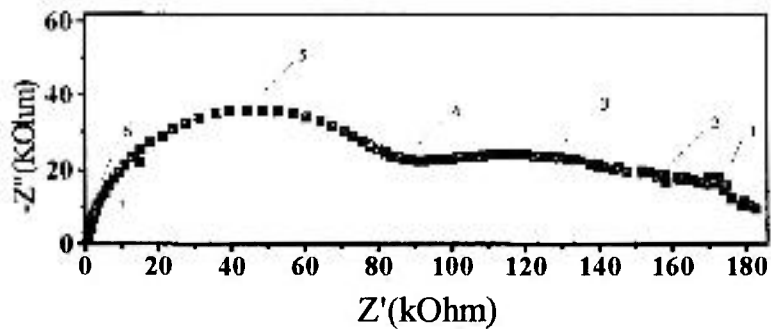


Fig. II.4: Diagrama de impedância de uma cerâmica de  $\text{ThO}_2$ : 3 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $420^\circ\text{C}$ .

O semicírculo de mais alta frequência é característico das propriedades elétricas e dielétricas específicas (condutividade  $\sigma$  e constante dielétrica  $\epsilon$ ) do material. São as propriedades do interior dos grãos no caso de uma amostra sinterizada (propriedades intragranulares) e do volume do material no caso de um monocristal. Esse semicírculo deve passar pela origem. Seguiremos esse critério para assegurar que os efeitos indutivos parasitas não alteram a distribuição em frequência e, em consequência, a determinação da frequência de relaxação correspondente.

Para frequências mais baixas, os semicírculos observados serão interpretados como resposta dos diversos bloqueios da condução iônica associados a superfícies do material. Se a amostra estudada fosse um monocristal, o semicírculo correspondente não existiria.

Para cada semicírculo observado, os parâmetros característicos mensuráveis associados são:

resistência R: é obtido efetuando a diferença de valores dos dois pontos de intersecção do semicírculo considerado com o eixo dos reais.

frequência de relaxação:  $f_0 = \omega_0/2\pi$ , onde  $\omega_0$  representa a frequência angular, é determinada no ponto de máximo do arco de círculo considerado. Para a resposta do grão, a frequência de relaxação é a mesma quando determinada em impedância ou em admitância. Apesar da representação em impedância ser a mais comum, a representação em admitância é mais apropriada para a determinação das frequências de relaxação dos bloqueios da condutividade [39].

capacitância média em temperatura: a partir dos dois parâmetros precedentes nós podemos deduzir a capacitância média  $C$  associada à relaxação considerada  $2\pi f_0 RC = 1$ .

Podemos exemplificar as ordens de grandeza para  $ZrO_2:Y_2O_3$  :

$10^{-12}$  F.cm<sup>-1</sup> é típica das propriedades dielétricas,

$10^{-9}$  F.cm<sup>-1</sup> é típico da resposta dos contornos de grão.

Os valores de  $C$  maiores que  $10^{-7}$  F.cm<sup>-1</sup> são característicos dos diferentes processos interfaciais dos eletrodos.

A partir da capacitância específica média  $C_e$ , é possível deduzir a constante dielétrica específica  $\epsilon_e$  do material:

$$C_e = \frac{\epsilon_0 \epsilon_e S}{l}$$

onde  $\epsilon_0$ ,  $S$  e  $l$  representam respectivamente a permissividade do vácuo ( $8,8542 \cdot 10^{-14}$  F.cm<sup>-1</sup>), a área do eletrodo e a espessura da amostra.

ângulo de descentralização  $\alpha$ : Denotaremos  $\alpha$  o ângulo de descentralização de um semicírculo com o eixo dos reais. A interpretação mais simples e mais provável é aquela que vê em  $\alpha$  uma medida da heterogeneidade do sistema analisado. A heterogeneidade da cerâmica é uma função crescente do valor do ângulo. Uma distribuição pouco homogênea dos contornos de grão, por exemplo, conduz à um semicírculo mais descentralizado. Um monocristal de alta pureza resulta em um semicírculo praticamente centralizado sobre o eixo dos reais [52].

Neste capítulo são apresentadas a caracterização dos pós cerâmicos obtidos pela técnica dos citratos e a caracterização das cerâmicas sinterizadas.

Na caracterização dos pós é feita determinação de teor de impurezas por análise espectrográfica semiquantitativa, de teor de carbono residual pela técnica analítica da fusão em atmosfera de oxigênio, de teor de dopante pela técnica de fluorescência de raios X, de tamanho médio de partículas por sedigrafia de raios X e por espalhamento de laser, de área de superfície específica por BET, de tamanho médio de partículas por microscopia eletrônica de transmissão, e verificação de fases por difratometria de raios X.

A caracterização das cerâmicas sinterizadas é feita por determinação da densidade aparente pelo método de Arquimedes, verificação de formação sólida e das fases e determinação do parâmetro de rede por difratometria de raios X, observação de formato e tamanho dos grãos por microscopia eletrônica de varredura, e análise das propriedades elétricas pela técnica de espectroscopia de impedância.

III.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓSIII.1.1 teor de pureza

O óxido de tório ( $\text{ThO}_2$ ) foi obtido por calcinação de oxalato de tório  $[(\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)]$  produzido na Usina Piloto de Tório do IPEN que apresentou melhores resultados em relação à densidade final do que os obtidos partindo-se diretamente do nitrato também fornecido pela mesma Usina. Foi utilizado óxido de ítrio de procedência norte-americana. O óxido de nióbio foi obtido no CTI de Lorena, SP.

Os materiais de partida utilizados neste trabalho, sua procedência e grau de pureza encontram-se na tabela III.1.

Tab.III.1: Materiais utilizados na preparação dos pós para a confecção dos eletrólitos sólidos à base de  $\text{ThO}_2$ .

reagente	Fornecedor	grau de pureza	fórmula química
oxalato de tório	IPEN	tab.III.2	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$
óxido de ítrio	USA	tab.III.3	$\text{Y}_2\text{O}_3$
óxido de nióbio	CTI	tab.III.4	$\text{Nb}_2\text{O}_5$

Todos os materiais foram enviados para análise espectrográfica semiquantitativa para determinação de impurezas. Os resultados estão nas tabelas III.2, III.3 e III.4.

Tab.III.2: Valores de teor de impurezas em oxalato de tório IPEN obtidos por meio de análise espectrográfica semiquantitativa.

Impureza	quantidade (%)
Pb	0,0150
Mn	0,0030
Bi	0,0005
Mg	0,0020
Ca	0,0020
Cr	0,0035
Cu	0,0050
Zn	0,0050
Fe	0,0100
Al	0,0200

Os elementos que aparecem no resultado da análise espectrográfica semiquantitativa do oxalato de tório IPEN não influenciam, em princípio, as propriedades elétricas do material, uma vez que o total de impurezas é de aproximadamente 0,05% (500 ppm).

Tab.III.3: Valores de teor de impurezas em óxido de ítrio USA obtidos por meio de análise espectrográfica semiquantitativa.

impureza	quantidade (%)
B	< 0,003
P	< 0,15
Fe	0,0075
Cr	< 0,0045
Ni	< 0,0045
Zn	< 0,15
Si	< 0,006
Al	< 0,006
Mn	< 0,0015
Mg	< 0,0045
Pb	< 0,0045
Sn	< 0,003
Bi	< 0,0015
V	< 0,003
Cu	< 0,0045
Ba	< 0,015
Co	< 0,0045
Ca	< 0,0075
Sb	< 0,0045

Tab.III.4: Valores de teor de impurezas em óxido de nióbio CTI obtidos por meio de análise espectrográfica semiquantitativa.

impureza	quantidade (%)
B	< 0,003
P	< 0,15
Fe	< 0,0075
Cr	< 0,0045
Ni	< 0,0045
Zn	< 0,15
Si	< 0,006
Al	< 0,006
Mn	< 0,0015
Mg	< 0,0045
Pb	< 0,0045
Sn	< 0,003
Bi	< 0,0015
V	< 0,003
Cu	< 0,0045
Ba	< 0,015
Co	< 0,0045
Ca	< 0,0075
Sb	< 0,0045

Tanto na análise do óxido de ítrio, como na do óxido de nióbio, as impurezas que modificariam as propriedades elétricas do material, como por exemplo Si, aparecem em quantidades pequenas o suficiente para não interferir nos resultados. A quantidade total de impurezas é menor que 3%.

### III.1.2 teor de carbono residual

A tabela III.5 apresenta os valores (em porcentagem) das quantidades de carbono contidas nos pós de  $\text{ThO}_2$ :x mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( x = 3, 6, 9, e 12 ), após a calcinação a 400 °C/ 6h e após uma segunda calcinação a 800 °C/ 24h.

Tab. III.5: Resultados de medida de teor de carbono residual obtidos para  $\text{ThO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  com diferentes quantidades de ítria, após calcinações a  $400\text{ }^\circ\text{C} / 6\text{ h}$  e  $800\text{ }^\circ\text{C} / 24\text{ h}$ .

composição	% C após 1 <sup>a</sup> calcinação	% C após 2 <sup>a</sup> calcinação
$\text{ThO}_2\text{: } 3\text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$	7,2	0,32
$\text{ThO}_2\text{: } 6\text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$	10,4	0,31
$\text{ThO}_2\text{: } 9\text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$	12,9	0,31
$\text{ThO}_2\text{: } 12\text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$	21,9	0,31

A resina obtida pela técnica dos citratos foi calcinada em uma primeira etapa a  $400\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$ , transformando-se em um pó preto, o que evidencia a presença de alto teor de carbono resultante da introdução de substâncias orgânicas necessárias à técnica, como etileno glicol e ácido cítrico. Os resultados mostram que após essa calcinação a quantidade de carbono encontra-se na faixa de 7 a 22%, aumentando com o aumento da quantidade de ítria de 3 a 12 mol%. A quantidade crescente de carbono encontrada em concentrações mais altas de ítria está relacionada à facilidade que possuem os sais de ítrio de formarem carbonato de ítrio. Esses resultados mostram que essa calcinação é insuficiente para eliminação do carbono, sendo realizada uma segunda etapa de calcinação a  $800\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$  sob fluxo de oxigênio, resultando em um pó branco com uma quantidade residual de 0,3 peso% nas diferentes composições de tória-ítria.

### III.1.3 teor de dopante

Com a finalidade de determinar o teor de ítria em cada uma das composições, foi utilizada a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X, e os resultados obtidos encontram-se na tabela III.6.

Tab. III.6: Quantidades de óxido de ítrio (mol%) determinadas por fluorescência de raios X para os pós de composições nominais  $\text{ThO}_2$ :x mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (x = 3, 6, 9 e 12).

$\text{Y}_2\text{O}_3$ (mol%) determinada por fluorescência de raios X	composição nominal
( 2,75 ± 0,08 )	$\text{ThO}_2$ :3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$
( 6,4 ± 0,1 )	$\text{ThO}_2$ :6 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$
( 8,91 ± 0,01 )	$\text{ThO}_2$ :9 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$
( 11,7 ± 0,2 )	$\text{ThO}_2$ :12 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$

Os resultados apresentados na tabela III.6, determinados por fluorescência de raios X estão bem próximos dos respectivos valores de composição nominal, sendo que o desvio apresentado se refere ao desvio da média de 3 medidas efetuadas. Foram utilizados como padrões para a análise quatro composições de tória-íttria (3, 6, 9 e 12 mol% de ítria) obtidos pela mistura dos óxidos em almofariz de ágata em meio de álcool isopropílico. Por motivos de simplificação, sempre que forem mencionadas as composições  $\text{ThO}_2$ :x mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , estas serão apresentadas com seus valores nominais ( x = 3, 6, 9 e 12).

#### III.1.4 tamanho médio de partículas

A determinação da distribuição de tamanho médio de partículas foi feita por sedigrafia de raios X e espalhamento de laser. Uma das maneiras de apresentar a estimativa de tamanho médio equivalente é por meio de um gráfico de massa acumulada (%) em função do diâmetro médio equivalente ( $\mu\text{m}$ ), figura III.1.

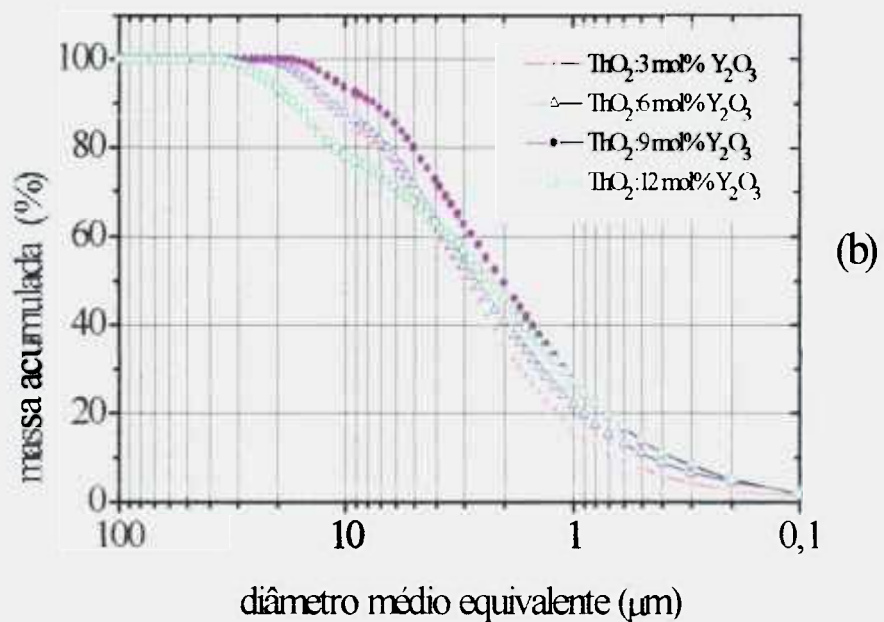
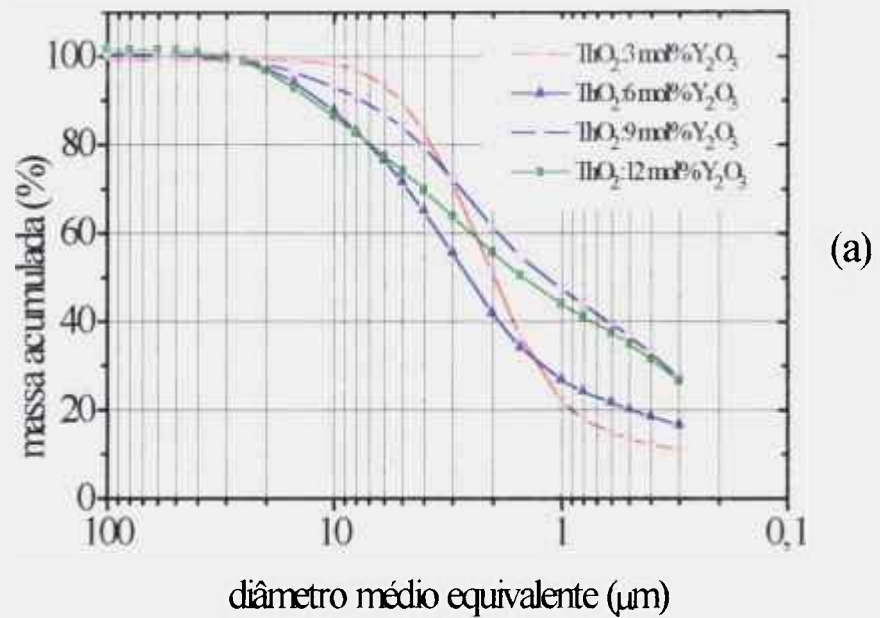


Fig. III.1: Valores de massa acumulada (%) versus diâmetro médio equivalente ( $\mu\text{m}$ ), obtidos para os pós de composições nominais  $\text{ThO}_2:x \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  ( $x=3, 6, 9$  e  $12$ ), (a) por sedigrafia de raios X, (b) por espalhamento de laser.

Os resultados obtidos por sedigrafia referem-se a diâmetro esférico médio equivalente de aglomerados, pois não foi obtida uma boa dispersão do material. Nos gráficos de espalhamento de laser (fig. III.1b) podemos observar uma distribuição bimodal, com aglomerados ainda maiores que aqueles medidos em sedigrafia de raios X (fig. III.1a), o que eleva o valor de diâmetro médio equivalente obtido por essa análise.

Os resultados de diâmetro médio equivalente de  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  determinados por sedigrafia de raios X e espalhamento de laser encontram-se na tabela III.7.

Tab.III.7: Valores de diâmetro médio equivalente obtidos por sedigrafia de raios X e espalhamento de laser em pós de composição nominal  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 3, 6, 9$  e  $12$ ).

Composição Nominal	diâmetro esférico médio equivalente ( $\mu\text{m}$ )	
	sedigrafia rX	espalhamento de laser
$\text{ThO}_2 : 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$	1,94	2,94
$\text{ThO}_2 : 6 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$	2,54	2,68
$\text{ThO}_2 : 9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$	1,16	2,03
$\text{ThO}_2 : 12 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$	1,45	2,29

Os valores de diâmetro médio equivalente em todas as composições de tória-ítria são maiores quando determinados por sedigrafia a laser. Não foi feita uma calibração de ambos aparelhos com padrões para se determinar essa diferença. Esses equipamentos foram usados para uma determinação preliminar dos tamanhos médios de partículas por essas técnicas.

### III.1.5 área de superfície específica

Foram feitas análises pela método de BET para determinação de área de superfície específica dos pós das diferentes composições obtidos pela técnica dos citratos. A tabela III.8 apresenta os resultados de área de superfície específica e diâmetro médio de partícula para cada uma das composições de tória-ítria. Com os valores de área de superfície específica e de densidade teórica foram feitas as determinações de tamanho médio de partículas, utilizando a equação III.1.

$$D = \frac{6}{\rho \cdot S} \quad (\text{III.1})$$

na qual D = diâmetro médio de partícula (m),

$\rho$  = densidade teórica ( $\text{g/m}^3$ ) e

S = área de superfície específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Tab.III.8: Valores de área de superfície específica e de diâmetro médio de partícula dos pós de  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 3, 6, 9$  e 12), obtidos pela técnica dos citratos.

Composição	S ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	D ( $\mu\text{m}$ )
$\text{ThO}_2 \cdot 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$	17,3	0,036
$\text{ThO}_2 \cdot 6 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$	11,1	0,056
$\text{ThO}_2 \cdot 9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$	9,4	0,066
$\text{ThO}_2 \cdot 12 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$	8,7	0,071

Os resultados de área de superfície específica concordam com os obtidos por outros pesquisadores seguindo técnicas químicas [19]. Os valores equivalentes de tamanho médio de partícula encontram-se entre 36 e 71 nm; essa é uma evidência que os valores determinados por sedigrafia de raios X e espalhamento de laser são de aglomerados. Foram então preparadas suspensões destes pós para observação em microscópio eletrônico de varredura e transmissão.

### III.1.6 morfologia e tamanho de partículas

As medidas por microscopia eletrônica de varredura, com os aumentos disponíveis e as suspensões assim preparadas, não forneceram resultados que permitissem determinar o tamanho médio de partículas dos pós. Foi feita então análise por microscopia eletrônica de transmissão com os pós de composição  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 3, 6, 9$  e 12); as micrografias encontram-se na figura III.2.

Nas micrografias podemos verificar que o pó obtido é muito fino, com tamanhos médios da ordem de 30 nm. Isto comprova que os resultados obtidos por sedigrafia não se referem às partículas, mas aos aglomerados destas, e esses tamanhos são da mesma ordem dos calculados pelos valores determinados a partir da área de superfície específica.

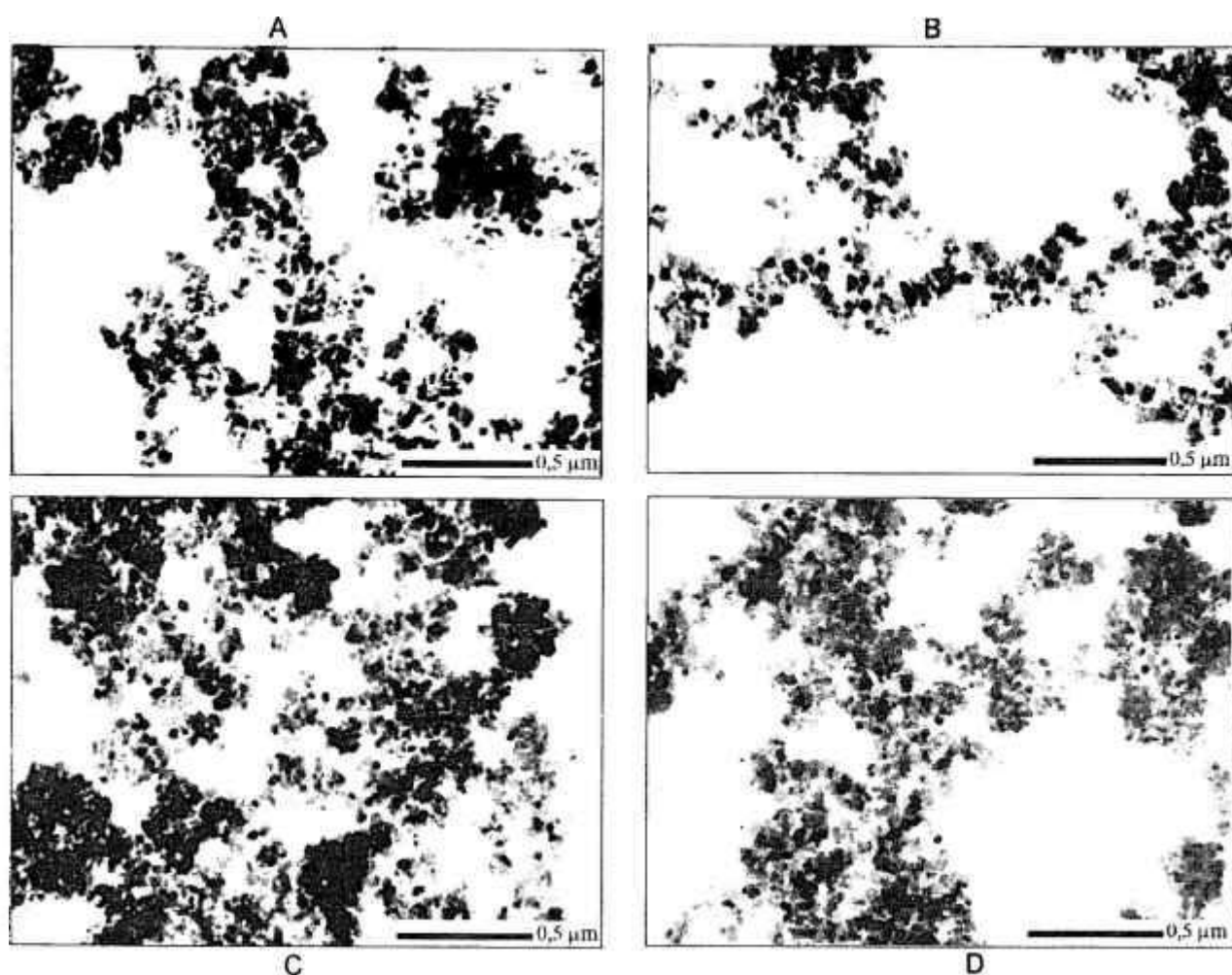


Fig. III.2: Micrografias eletrônicas de transmissão dos pós de composição ThO<sub>2</sub>:x mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 3, 6, 9 e 12; A, B, C, D), obtidos pela técnica dos citratos.

III.1.7 teor de fases

Foram feitas análises por difratometria de raios X para os pós das diferentes composições; os espectros encontram-se na figura III.3.

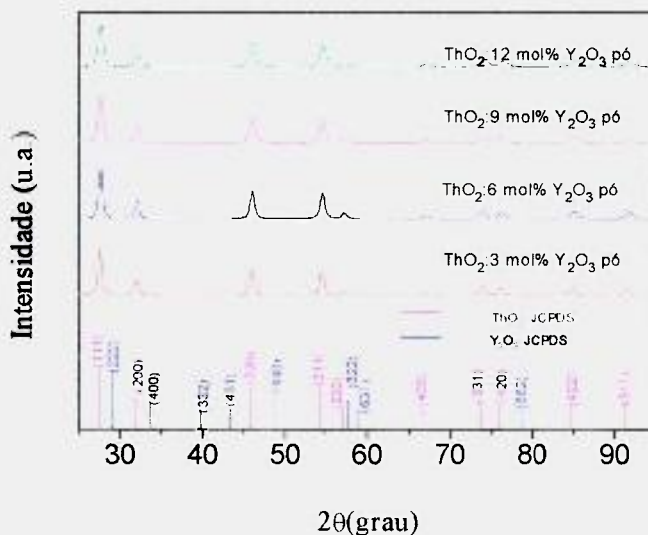


Fig. III.3: Difratomogramas de raios X dos pós de ThO<sub>2</sub>:x mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 3, 6, 9 e 12), obtidos pela técnica dos citratos.

Nos difratogramas da figura III.3 foram identificadas as raiais do óxido de tório evidenciando, dentro dos limites dessa técnica, a formação de solução sólida tória-ítria. Não foram encontradas raiais do óxido de ítrio.

III.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS

Os pós cerâmicos foram conformados e sinterizados (Cf. P.Exp., Cap. II, figura II.2) para obtenção de corpos de prova para análise por meio de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância.

A escolha da temperatura de sinterização foi feita após sinterizar três amostras diferentes às temperaturas de 1350 °C, 1450 °C e 1550 °C. Verificou-se que o aumento na temperatura de sinterização de 1350 °C para 1450 °C ocasionou um aumento de aproximadamente 13% na densidade final da cerâmica, e quando a temperatura de sinterização foi aumentada para 1550 °C não houve ganho considerável na densificação, mais tarde comprovado por medidas de dilatometria.

III.2.1 densidade

Foram feitas medidas de densidade aparente pelo método de Arquimedes das cerâmicas sinterizadas com e sem a adição de óxido de nióbio; os resultados encontram-se na tabela III.9.

Tab.III.9: Valores de porcentagem da densidade teórica determinados por medidas de densidade hidrostática para as cerâmicas sinterizadas de  $\text{ThO}_2$ :x mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (x = 3, 6, 9, 12) com e sem a adição de 0,25 mol% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , confeccionadas a partir de pós obtidos pela técnica dos citratos, e de  $\text{ThO}_2$ : 9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  obtida por mistura de óxidos.

Composição Nominal	% DT
$\text{ThO}_2$ :3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$	93,6
$\text{ThO}_2$ :6 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$	94,5
$\text{ThO}_2$ :9 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$	95,0
$\text{ThO}_2$ :9 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ (mistura de óxidos)	75,2
$\text{ThO}_2$ :12 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$	90,6
( $\text{ThO}_2$ :3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )+0,25 mol% $\text{Nb}_2\text{O}_5$	94,4
( $\text{ThO}_2$ :6 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )+0,25 mol% $\text{Nb}_2\text{O}_5$	95,3
( $\text{ThO}_2$ :9 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )+0,25 mol% $\text{Nb}_2\text{O}_5$	89,3
( $\text{ThO}_2$ :12 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )+0,25 mol% $\text{Nb}_2\text{O}_5$	88,1

Os valores de densidade hidrostática aparente obtidos encontram-se entre 88 e 95% dos valores de densidade teórica, para cerâmicas obtidas pela técnica dos citratos. Na determinação de densidade hidrostática estamos levando em conta somente a porosidade aberta, pois a porosidade fechada não é preenchida pelo líquido durante a análise. Amostras de composição  $\text{ThO}_2$ :9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  obtidas por meio de mistura de óxidos e pela técnica dos citratos resultaram em densidades iguais a 75,5 e 95 % DT, respectivamente. Como já era esperado, as cerâmicas confeccionadas a partir de pós obtidos pela técnica dos citratos atingiram densidade muito maior que as cerâmicas obtidas por mistura de óxidos. A figura III.4 apresenta gráficos de densificação ( $dL/L_0$ ) em função de temperatura, seguindo a curva de aquecimento e resfriamento utilizada na sinterização das cerâmicas de  $\text{ThO}_2$ :9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  obtidas por mistura dos óxidos e pela

técnica dos citratos (Cf. P. Exp., Cap. II). Pela curva de dilatometria da amostra obtida por mistura de óxidos podemos concluir que a temperatura de 1550 °C não foi suficiente para completar a densificação, e que a retração foi de aproximadamente 12%. Observando a curva de dilatometria da amostra obtida pela técnica dos citratos verifica-se que ocorreu uma retração de aproximadamente 23% e que um aumento na temperatura de sinterização não ocasionaria um aumento significativo na densificação. A densificação de 13,7% corresponde ao ponto de máxima taxa de densificação, que ocorre na temperatura de 1370 °C. Esses resultados evidenciam a possibilidade de se obter, pela técnica dos citratos, cerâmicas de tória-ítria densas para uso em sensores de oxigênio.

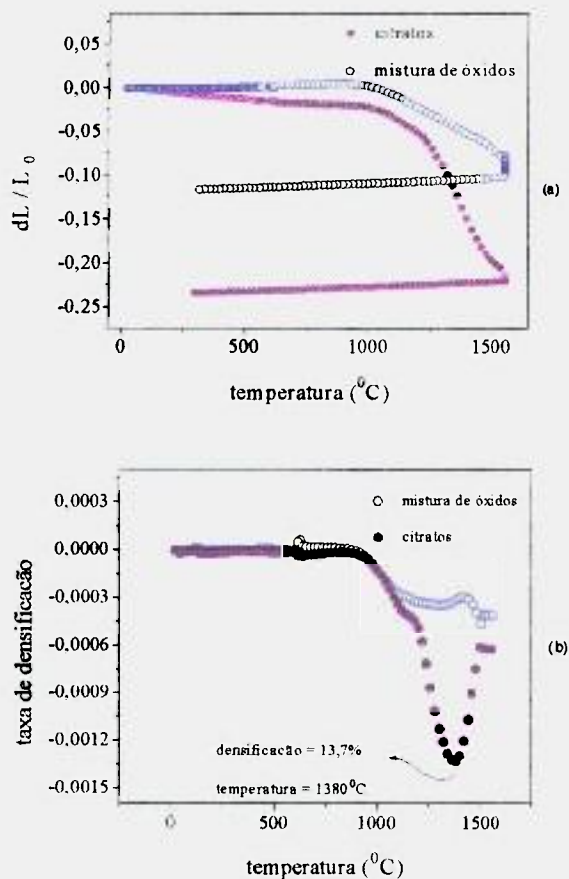


Fig. III.4: Densificação (a) e taxa de densificação (b) em função da temperatura de cerâmicas de  $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$  obtidas por mistura de óxidos e pela técnica dos citratos.

### III.2.2 difratometria de raios X

#### III.2.2.1 teor de fases

Foi feita difratometria de raios X com as pastilhas para todas as composições; os diagramas encontram-se na figura III.5 (a) e (b) para as composições sem e com adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , respectivamente. Foram identificadas somente as raiais de  $\text{ThO}_2$ .

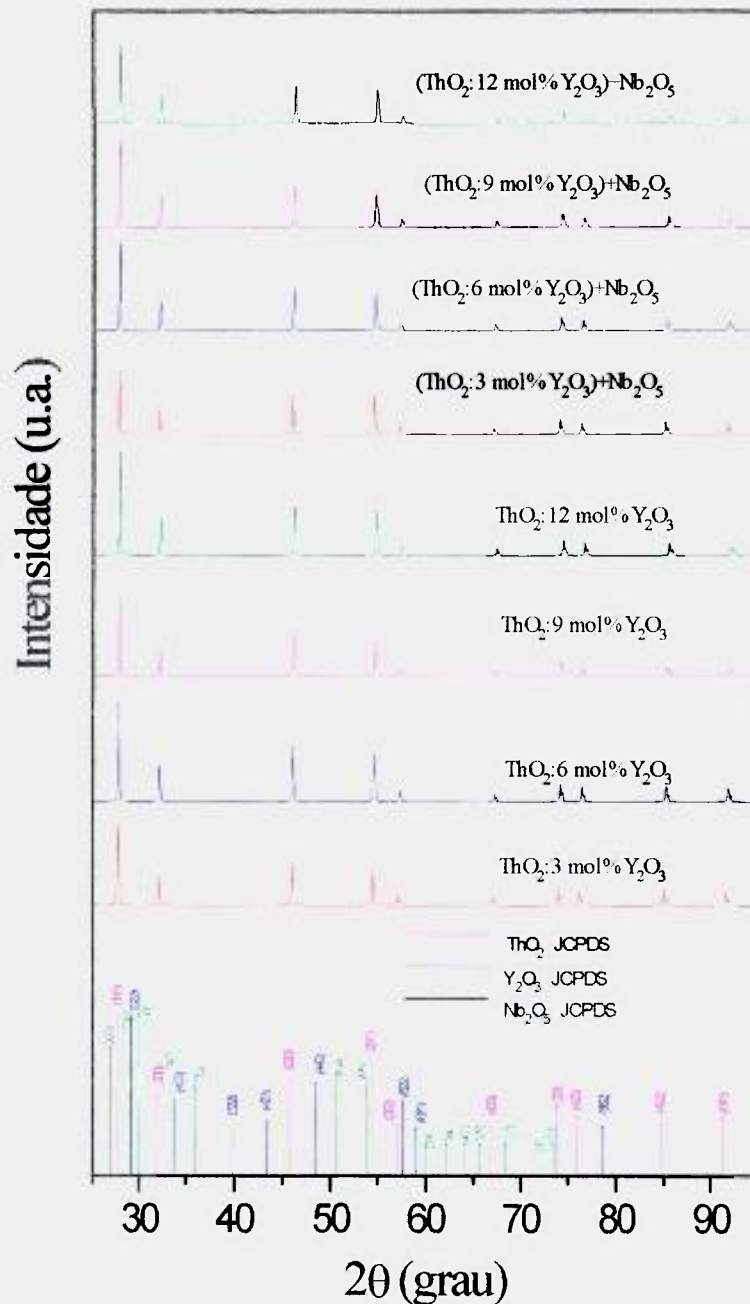


Fig. III.5: Difratogramas de raios X das pastilhas de composição  $\text{ThO}_2:x \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ , para valores de  $x = 3, 6, 9$  e  $12$ , sem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e com adição de  $0,25 \text{ mol}\%$  de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

III.2.2.1 *parâmetro de rede*

Os parâmetros de rede foram calculados para cada uma das composições. Os valores encontram-se na tabela III.10.

Tab. III.10: Valores de parâmetro de rede de cerâmicas de  $\text{ThO}_2$  e de  $\text{ThO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$  para várias concentrações de ítria, com e sem adição de 0,25 mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Composição Nominal	Parâmetro de rede (Å)
$\text{ThO}_2$	5,5921
$\text{ThO}_2:3 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$	5,5845
$\text{ThO}_2:6 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$	5,5725
$\text{ThO}_2:9 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$	5,5626
$\text{ThO}_2:12 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$	5,5543
$(\text{ThO}_2:3 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)+0,25 \text{ mol}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$	5,5791
$(\text{ThO}_2:6 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)+0,25 \text{ mol}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$	5,5679
$(\text{ThO}_2:9 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)+0,25 \text{ mol}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$	5,5619
$(\text{ThO}_2:12 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)+0,25 \text{ mol}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$	5,5513

Os valores de parâmetro de rede para as composições  $\text{ThO}_2:x \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 3, 6, 9, 12$ ) com e sem adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  diminuem com o aumento do teor de ítria. Essa diminuição já foi reportada anteriormente para parâmetros de rede de cerâmicas de  $\text{ThO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $0 < x < 33$ ) preparadas a partir do oxalato de tório e sinterizadas a  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$  [8]. Essa variação do parâmetro de rede com a composição pode ser explicada pela diferença entre os raios iônicos do  $\text{Th}^{4+}$  (1,02 Å) e do  $\text{Y}^{3+}$  (0,93 Å) [53], que levam a uma contração local da rede cristalina.

No caso da substituição de  $\text{Zr}^{4+}$  por  $\text{Y}^{3+}$  (raio iônico do  $\text{Zr}^{4+} = 0,80 \text{ Å}$ ) verifica-se um aumento do parâmetro de rede provavelmente devido a uma expansão local da rede cristalina. Já existe um modelo desenvolvido para o cálculo do parâmetro de rede cúbica de  $\text{ZrO}_2$  com diferentes quantidades de elementos estabilizantes, admitindo empacotamento esférico dos íons e utilizando o número médio de vacâncias aniônicas calculado por célula unitária [53]. Admitindo a validade desse modelo para  $\text{ThO}_2$  com diferentes quantidades de estabilizantes, o valor do parâmetro de rede pode ser calculado

pela equação III.2, com a finalidade de se explicar o comportamento do parâmetro de rede em função do teor de ítria.

$$d_O = 0,1A \left[ R_{Th} + R_O + \frac{\sum (P_k M_k \Delta R_k)}{100 + \sum M_k (P_k - 1)} \right] \quad (III.2)$$

na qual:

$R_{Th}$  = raio iônico do  $Th^{4+}$ ,

$R_O$  = raio iônico do  $O^{2-}$ ,

$R_k$  = raio do k-ésimo elemento estabilizante,

$M_k$  = porcentagem em mol do k-ésimo elemento estabilizante,

$P_k$  = número de íons por célula unitária do k-ésimo elemento estabilizante,

$\Delta R_k$  = diferença entre o raio iônico do cátion do k-ésimo elemento estabilizante e do  $Th^{4+}$ .

$A$  = parâmetro relacionado com geometria da estrutura.

Neste trabalho, o único óxido adicionado a tória é a ítria, então temos:

$$d_O = 0,1A \left[ R_{Th} + R_O + \frac{P \cdot M \cdot \Delta R}{100 + M(P - 1)} \right] \quad (III.3)$$

Substituindo os valores de raio iônico de Pauling,  $R_{Th} = 0,93 \text{ \AA}$ ,  $R_Y = 1,02 \text{ \AA}$ ,  $R_O = 1,40 \text{ \AA}$ ,  $A = 2,3094$  para estrutura fluorita,  $P = 2$  para óxido de ítria na rede de óxido de tório:

$$d_O = 0,23094 \cdot \left[ 2,42 - \frac{0,18 \cdot M}{100 + M} \right] \quad (III.4)$$

A figura III.6 apresenta os valores de parâmetro de rede calculados para  $ThO_2$ : x mol%  $Y_2O_3$  em função da quantidade de ítria (x = 3, 6, 9 e 12), para cerâmicas com e sem adição de  $Nb_2O_5$ , e os valores calculados a partir do modelo teórico para os diferentes teores de ítria. Pode-se verificar que os valores obtidos a partir dos resultados experimentais de difratometria de raios X seguem o mesmo comportamento dos valores obtidos pelo modelo teórico, evidenciando formação de solução sólida tória-ítria.

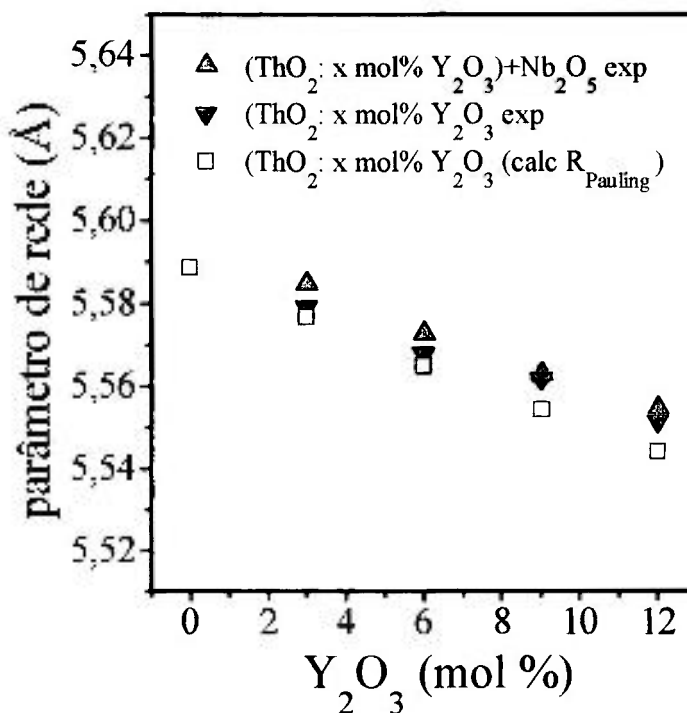


Fig. III.6: Valores de parâmetro de rede de  $\text{ThO}_2:x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 3, 6, 9$  e  $12$ ) em função da quantidade de ítria, para cerâmicas com e sem adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , determinados experimental e teoricamente.

### III.2.3 microscopia eletrônica de varredura

Foi feita análise por microscopia eletrônica de varredura de superfície polida e atacada das cerâmicas de composições  $\text{ThO}_2:x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 3, 6, 9$  e  $12$ ) sem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e com adição de  $0,25 \text{ mol\% Nb}_2\text{O}_5$ . As micrografias encontram-se nas figuras III.7 e III.8

Nas cerâmicas sem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e com adição de  $0,25 \text{ mol\% de Nb}_2\text{O}_5$  (figs. I.7 e I.8) observou-se que o aumento no teor de óxido de ítria em óxido de tório resulta em uma redução na porosidade e aumento no tamanho médio de grão, entre  $0,2$  e  $0,4 \mu\text{m}$  aproximadamente. A introdução de óxido de nióbio causa um pequeno aumento no tamanho médio de grão em cerâmicas com mesmo teor de ítria. Foi observada uma distribuição homogênea de tamanho de grãos com formato esférico, exceto nas cerâmicas com adição de  $6 \text{ mol\% de Y}_2\text{O}_3$  onde foram vistos alguns grãos maiores e com

forma retangular.

A figura III.9 apresenta micrografia eletrônica de varredura de superfície polida de cerâmica de  $\text{ThO}_2$ :9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  obtida por mistura dos óxidos. Podemos observar grãos pequenos de aproximadamente  $0,2 \mu\text{m}$  e grãos grandes, de aproximadamente  $2 \mu\text{m}$ . Foi feita uma análise por EDS, e verificou-se que os grãos grandes possuem quantidade maior de ítria em comparação com os grãos pequenos. Podemos relacionar o crescimento maior dos grãos com concentrações maiores do óxido de ítrio, que encontra-se heterogeneamente distribuído.

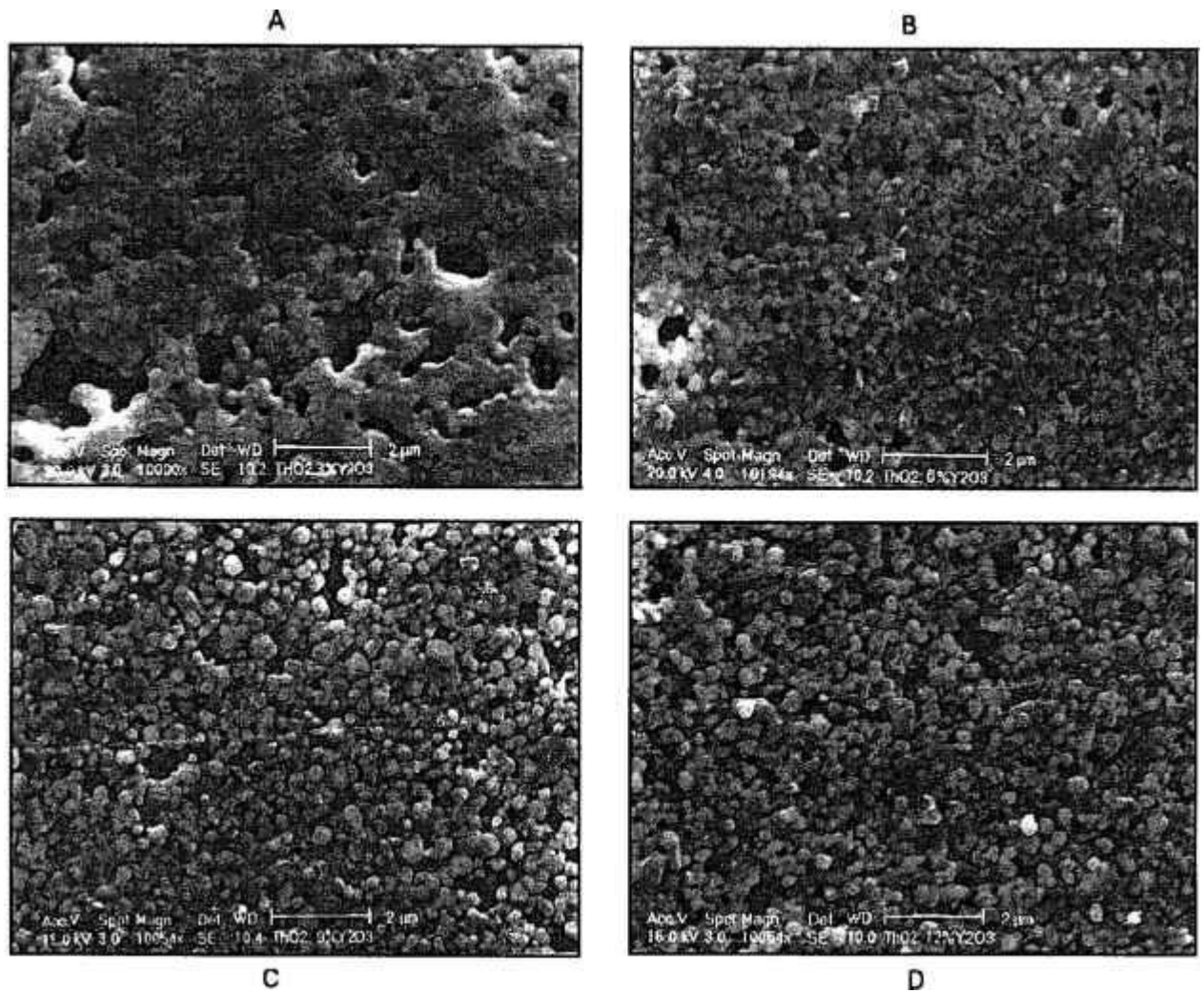


Fig. III.7: Micrografias eletrônicas de varredura de superfícies polidas e atacadas de cerâmicas de  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 3, 6, 9$  e  $12$ ; A, B, C, D).  $T_{\text{sint}} = 1550 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ .



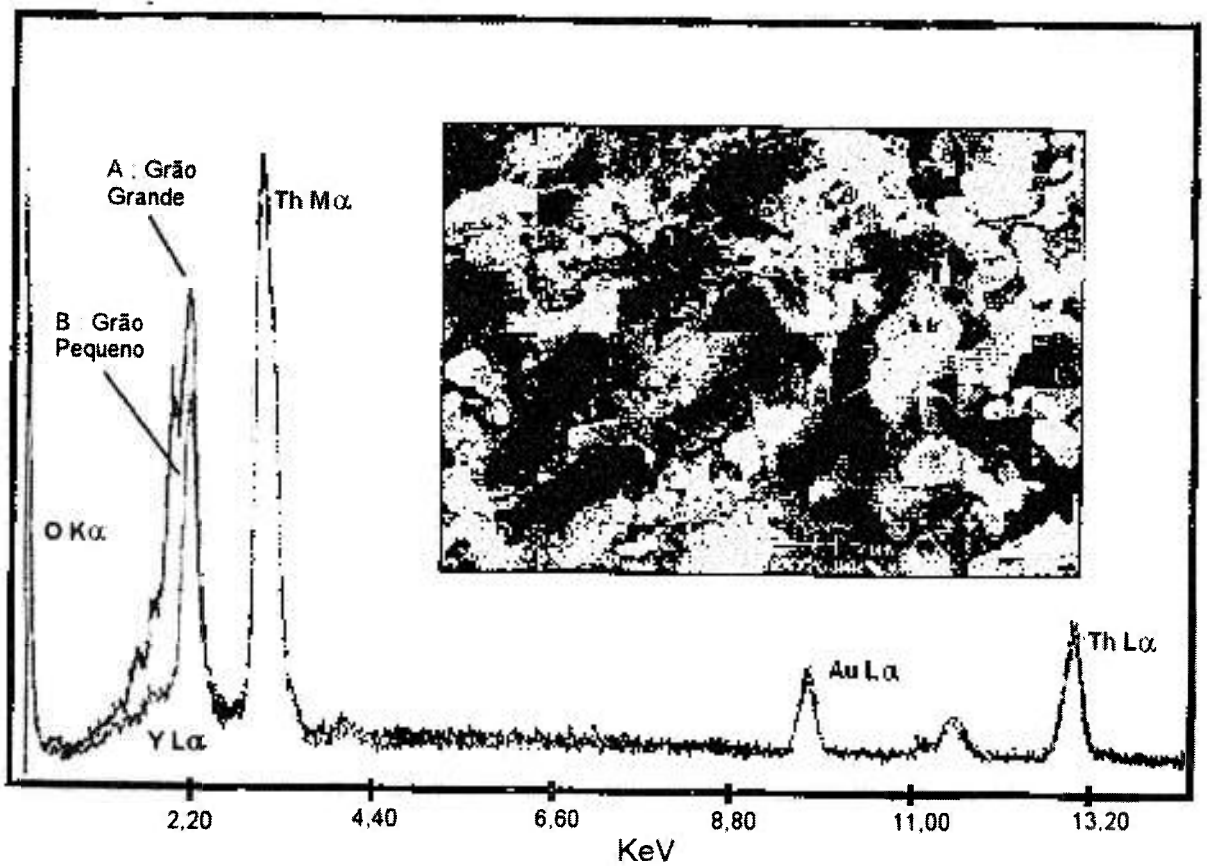


Fig. III.9: Micrografia eletrônica de varredura de superfície polida e atacada de cerâmica de  $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  obtida por mistura de óxidos e análise por EDS nos grãos grandes (A) e nos grãos pequenos (B).  $T_{\text{sint}} = 1550 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ .

### III.2.4 Espectroscopia de impedância

#### III.2.4.1 diferentes teores de $Y_2O_3$ em $ThO_2$

Foram feitas análises por espectroscopia de impedância na faixa de temperaturas de 250 °C a 600 °C e de frequências de 5 Hz a 13 MHz, nas amostras cerâmicas de  $ThO_2$ :x mol%  $Y_2O_3$  com e sem adição de  $Nb_2O_5$  (x = 3, 6, 9 e 12).

Nas figuras III.10 e III.11 estão apresentados os diagramas de impedância obtidos com cerâmicas de composições nominais  $ThO_2$ :x mol%  $Y_2O_3$  (x = 3, 6, 9 e 12) sem  $Nb_2O_5$  e com adição de 0,25mol%  $Nb_2O_5$ . Esses espectros foram medidos a temperaturas aproximadamente iguais (457 °C - 459 °C).

Pode-se verificar que para todas as composições os diagramas podem ser separados em dois semicírculos distintos. O mais próximo da origem será designado AF (de alta frequência), o mais distante da origem BF (de baixa frequência). O comprimento delimitado pelos interceptos do semicírculo com o eixo horizontal corresponde ao valor da resistividade; pode-se verificar que a resistividade diminui com o aumento da quantidade de  $Y_2O_3$  de 3 a 9 mol%, voltando a aumentar para 12 mol% em cerâmicas sem  $Nb_2O_5$ . Isto pode estar ocorrendo pois o limite de solubilidade da ítria na tória poderia ter sido atingido [7]; uma outra causa possível é o aumento na densidade de vacâncias com o aumento do teor de  $Y_2O_3$ , aumentando a interação entre os defeitos e diminuindo o valor da condutividade para valores crescentes de densidade de vacâncias. Nas cerâmicas com  $Nb_2O_5$  verifica-se que a resistividade diminui com o aumento de ítria de 3 até 9 mol%, mantendo-se praticamente constante para aumento até 12 mol%. O que pode estar ocorrendo nas cerâmicas sem  $Nb_2O_5$  é que em 12 mol% de  $Y_2O_3$  o excesso desse óxido forma uma segunda fase que aumenta o bloqueio aos portadores de carga e, conseqüentemente, aumenta a resistividade elétrica. Nas cerâmicas com  $Nb_2O_5$ , a condutividade pode estar sendo prejudicada por meio de uma segunda fase proveniente da formação de fase líquida que teria ocorrido durante o tratamento de sinterização, que poderia ter "molhado" os grãos, o que resultaria em maior resistência de bloqueio comparada à cerâmica sem  $Nb_2O_5$ .

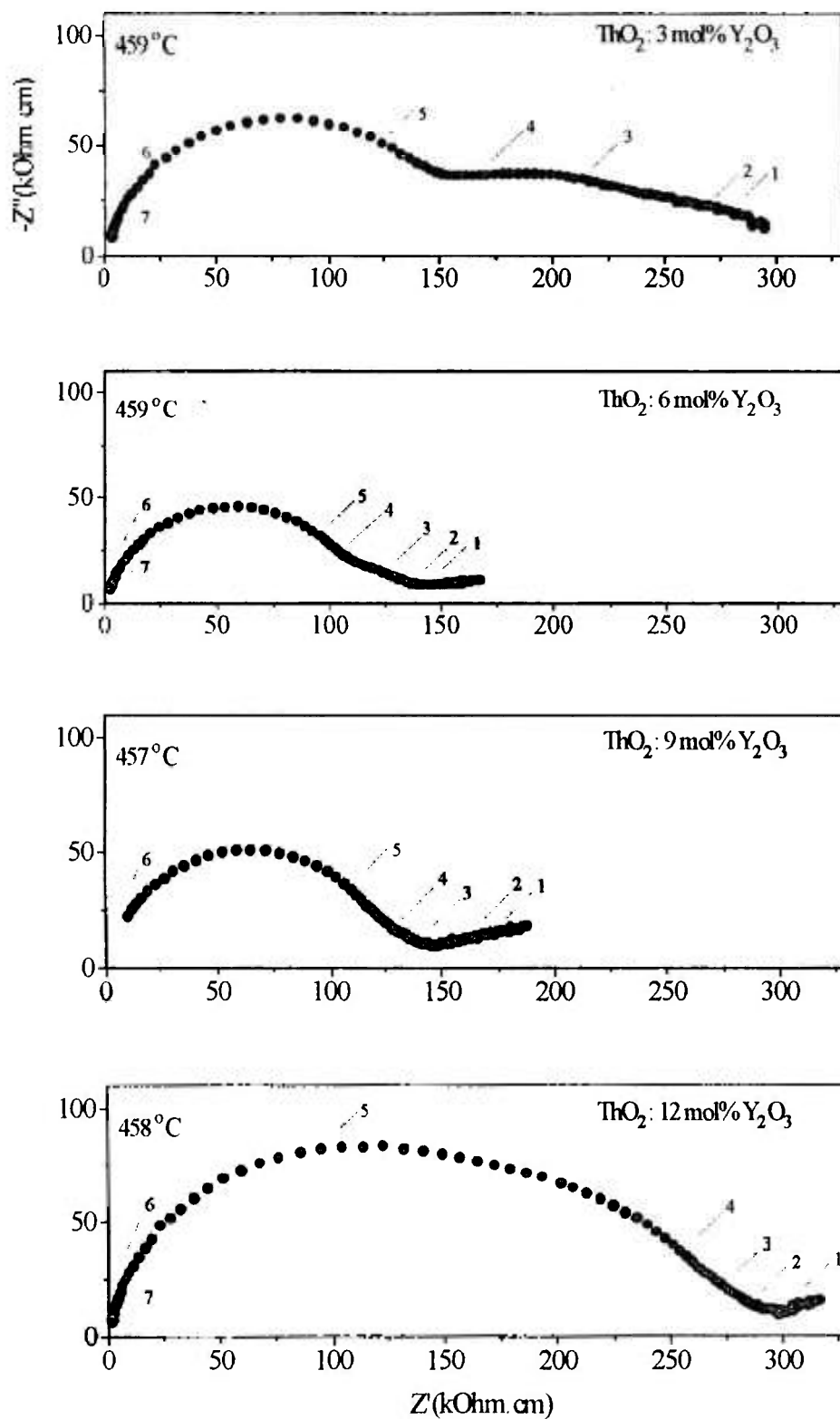


Fig. III.10: Diagramas de impedância de cerâmicas de ThO<sub>2</sub>:x mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 3, 6, 9 e 12). Temperatura de medida: 457 - 459 °C. Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.

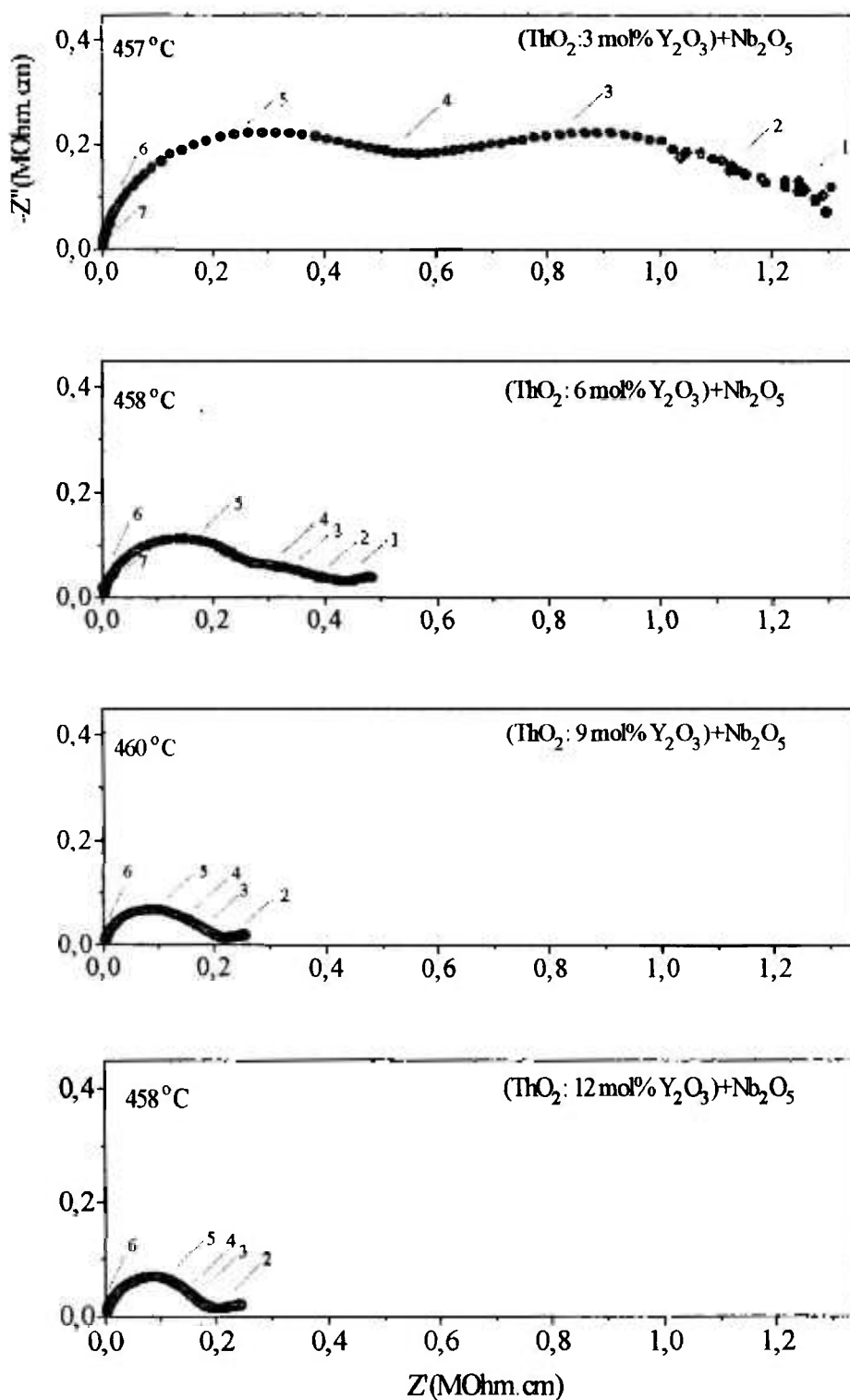


Fig. III.11: Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de  $(\text{ThO}_2:x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3)+0,25 \text{ mol\% Nb}_2\text{O}_5$  ( $x = 3, 6, 9$  e  $12$ ). Temperatura de medida:  $457 - 460^\circ\text{C}$ . Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.

*III.2.4.2 diferentes temperaturas de medida*

As figuras III.12, III.13, III.14 e III.15 apresentam diagramas de impedância de cerâmicas de  $\text{ThO}_2$ :x mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , com  $x = 3, 6, 9$  e  $12$ , respectivamente. Para cada composição são mostrados quatro diagramas obtidos em diferentes temperaturas. Podemos verificar que o aumento da temperatura diminui as distâncias dos interceptos do semicírculo AF e do semicírculo BF, indicando que a resistividade diminui tanto para o fenômeno que dá origem ao semicírculo AF quanto para o que dá origem ao semicírculo BF.

As figuras III.16, III.17, III.18 e III.19 apresentam diagramas de impedância de cerâmicas de  $(\text{ThO}_2$ : x mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3) + 0,25$  mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , com  $x = 3, 6, 9$  e  $12$ , respectivamente. Analogamente às amostras sem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , o aumento da temperatura resulta em uma resistividade menor tanto para ocorrência do fenômeno relacionado ao semicírculo AF como ao BF. Esse aumento da condutividade com o aumento da temperatura já era esperado, pois a condução elétrica está relacionada diretamente com a mobilidade elétrica da espécie química e, por sua vez, a mobilidade elétrica está relacionada exponencialmente com o negativo do recíproco da temperatura absoluta (Cf. Introdução, Cap. I, Eq. I.5).

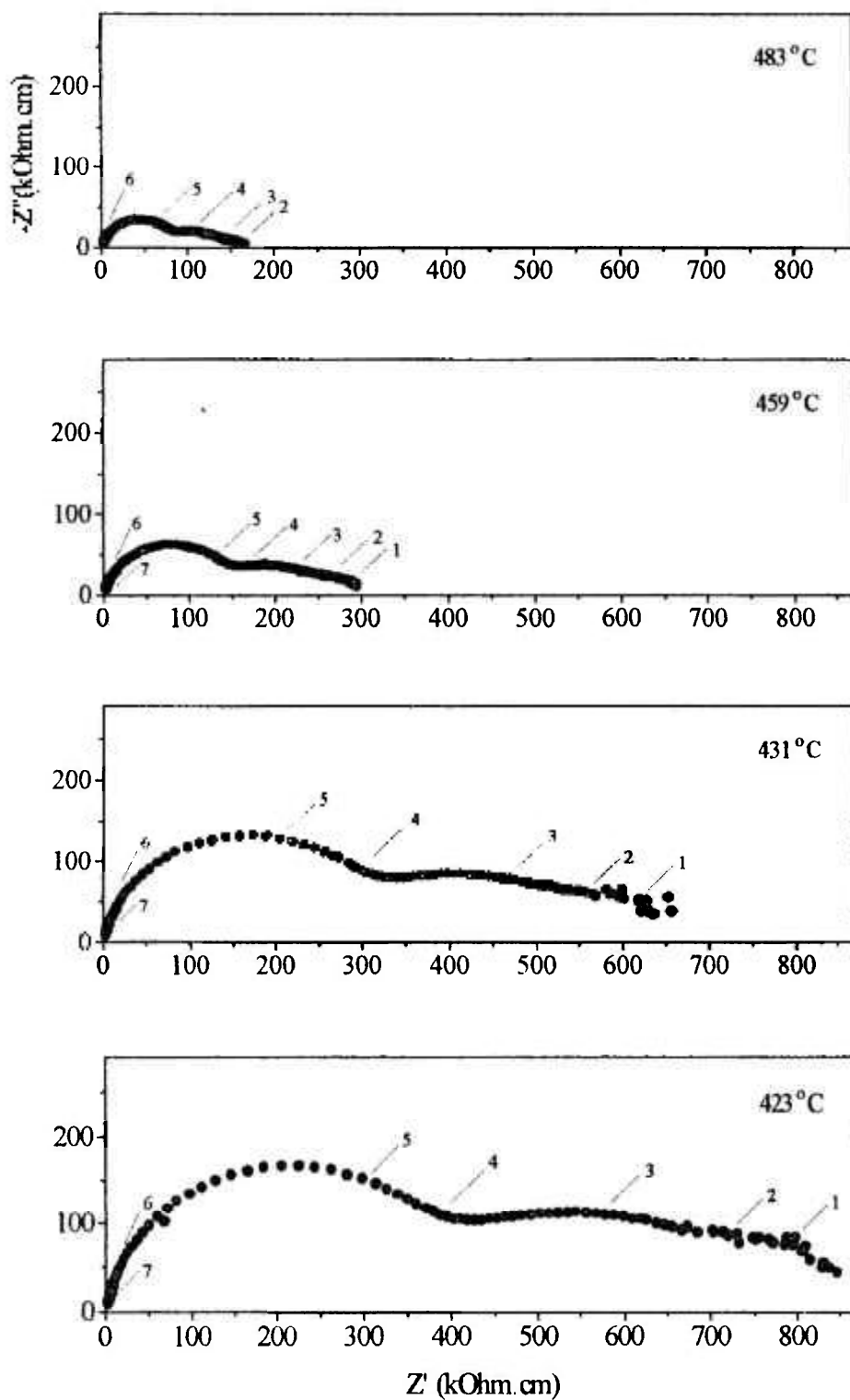


Fig. III.12: Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de  $ThO_2:3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ , em diferentes temperaturas. Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.

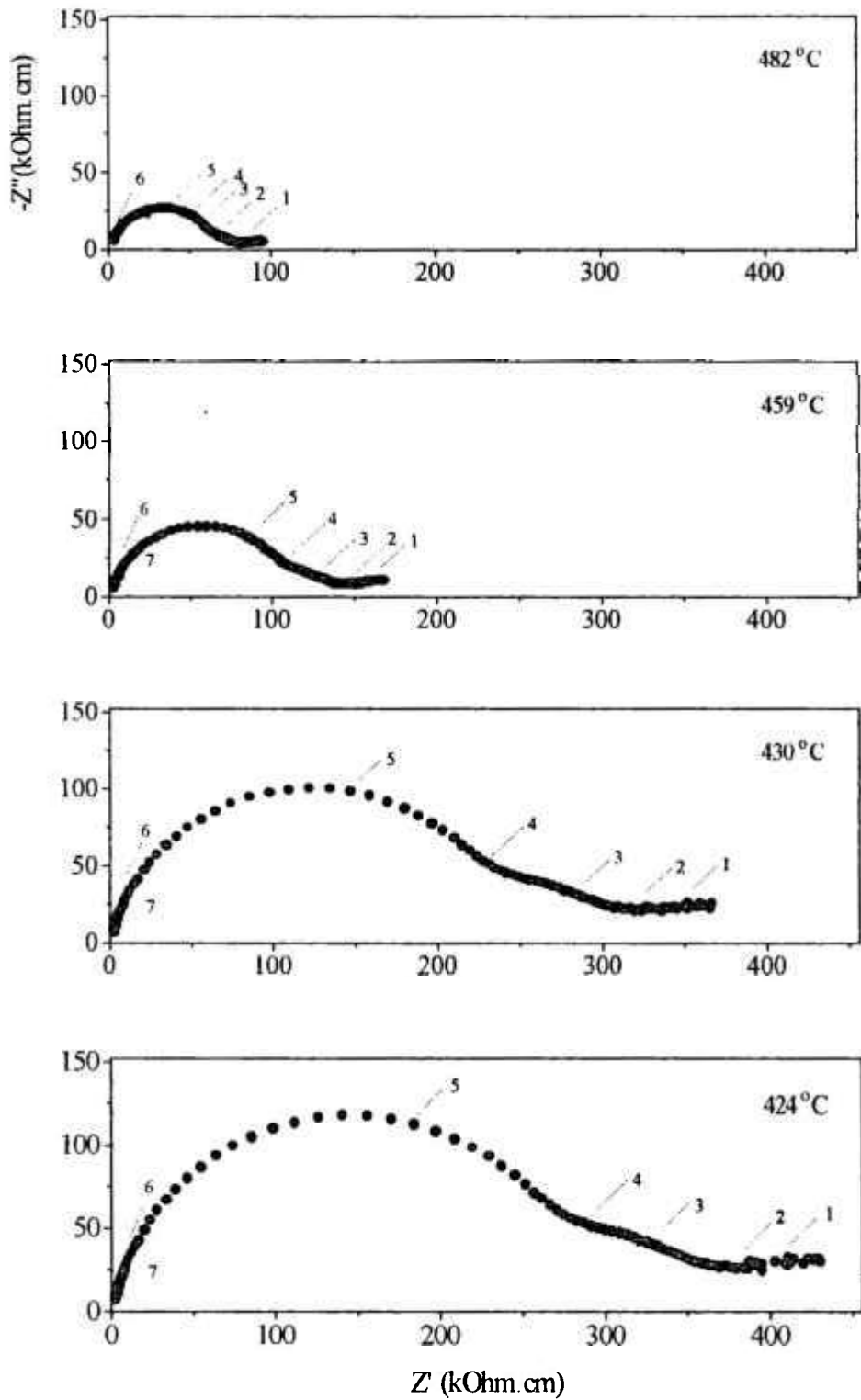


Fig. III.13: Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de  $ThO_2:6 \text{ mol\% } Y_2O_3$ , em diferentes temperaturas. Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.

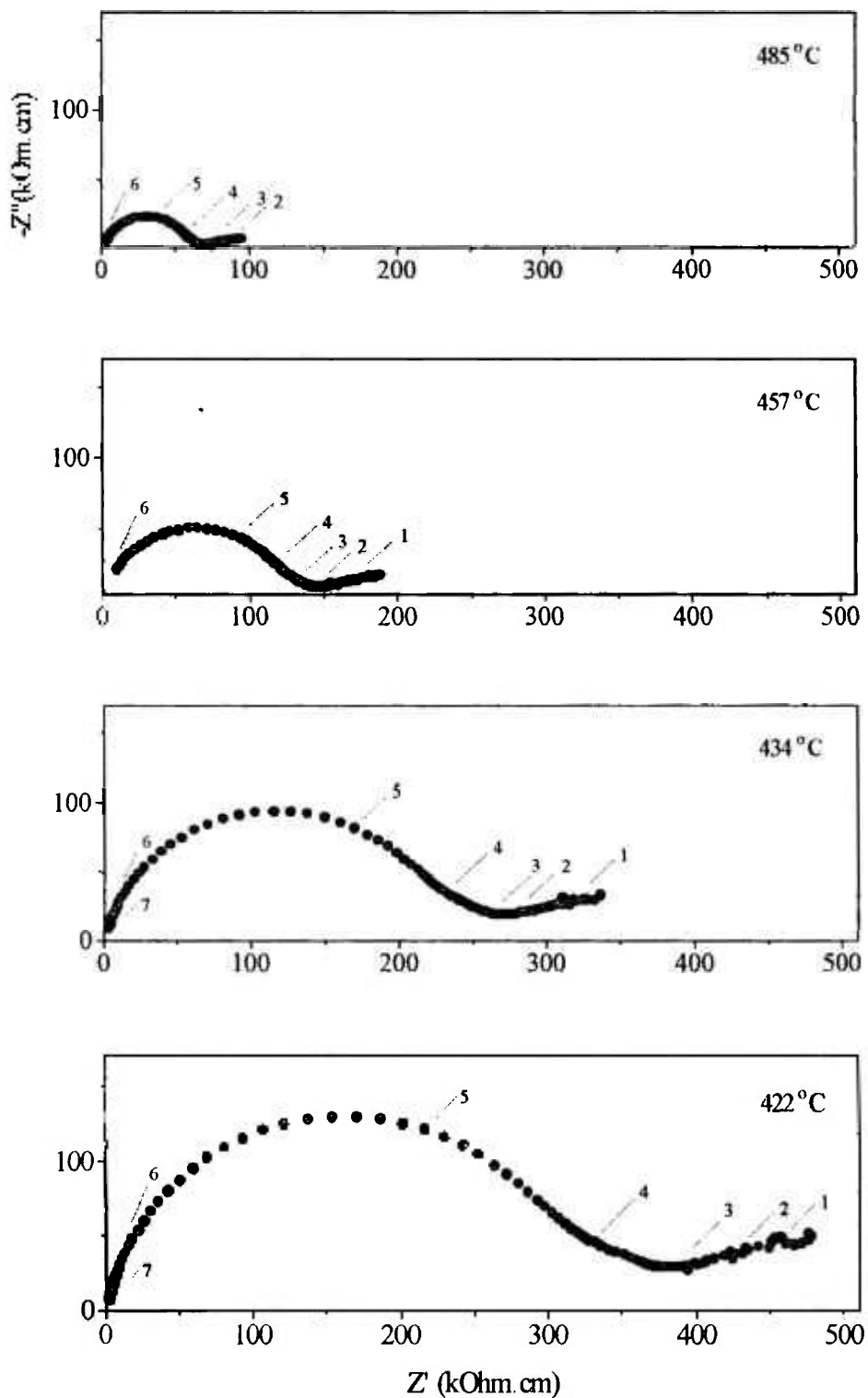


Fig. III.14: Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de  $ThO_2:9 \text{ mol\% } Y_2O_3$ , em diferentes temperaturas. Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.

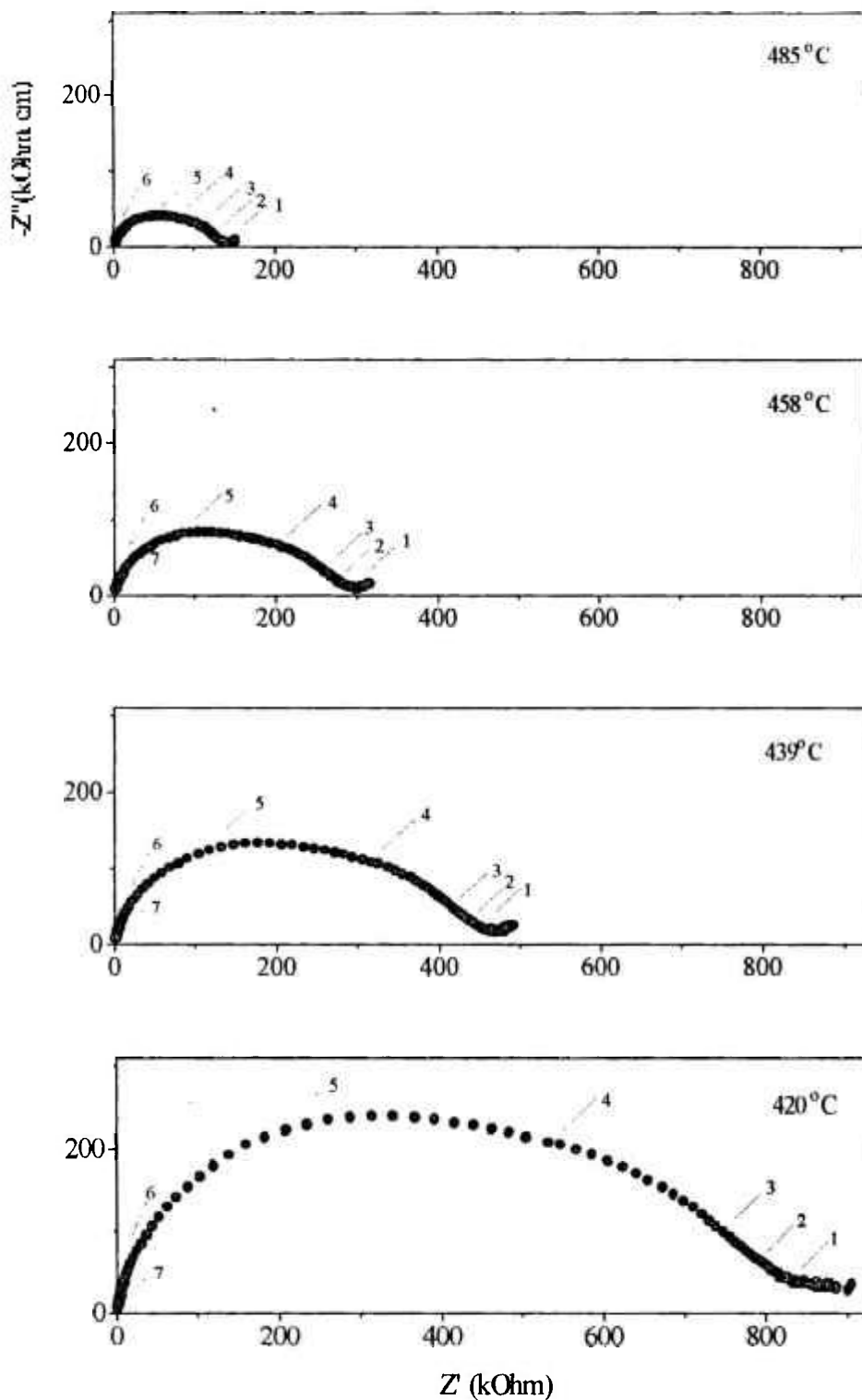


Fig. III.15: Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de  $\text{ThO}_2:12 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ , em diferentes temperaturas. Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.

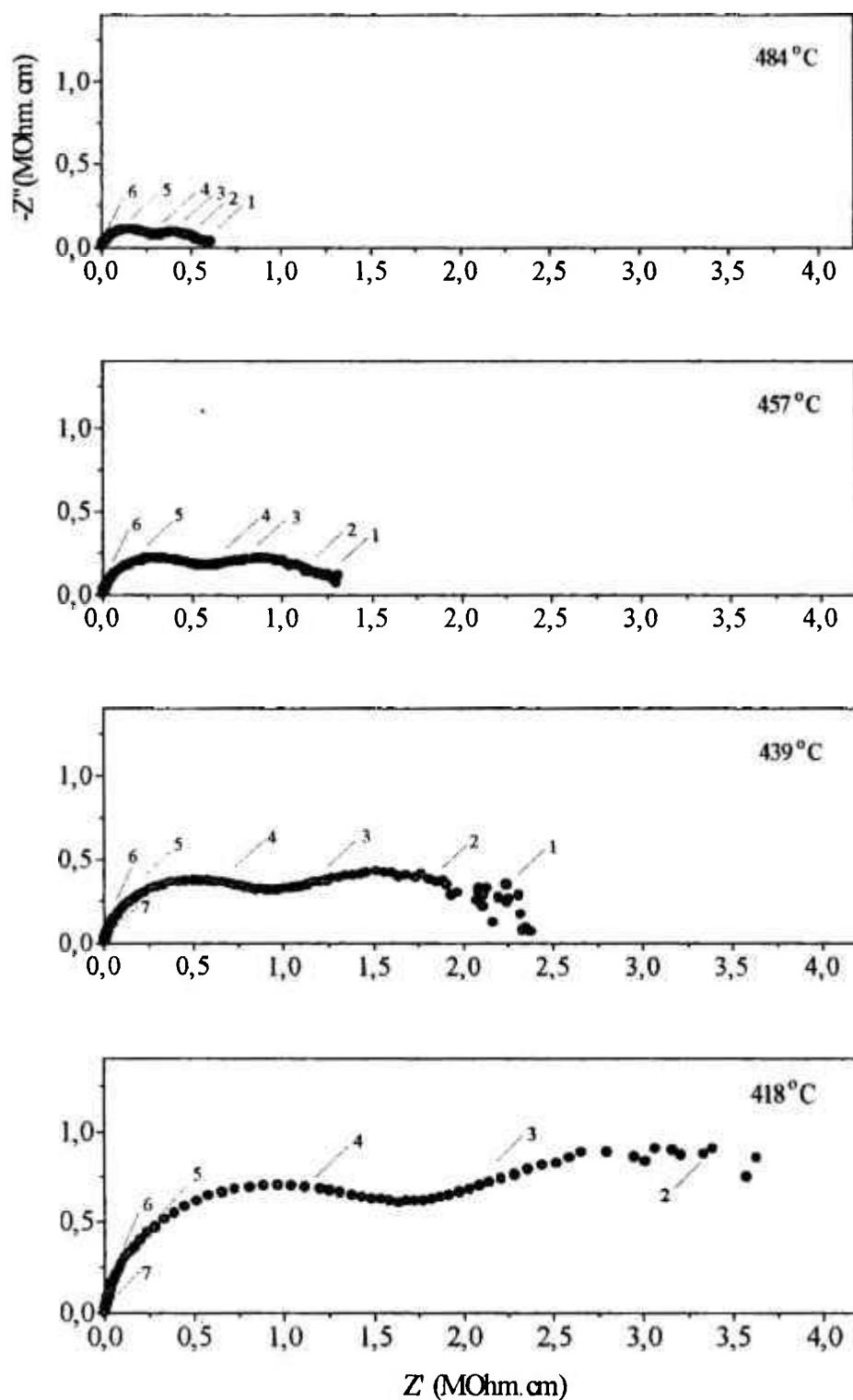


Fig. III.16: Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de  $(\text{ThO}_2:3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3)+0,25 \text{ mol\% Nb}_2\text{O}_5$ , em diferentes temperaturas. Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.

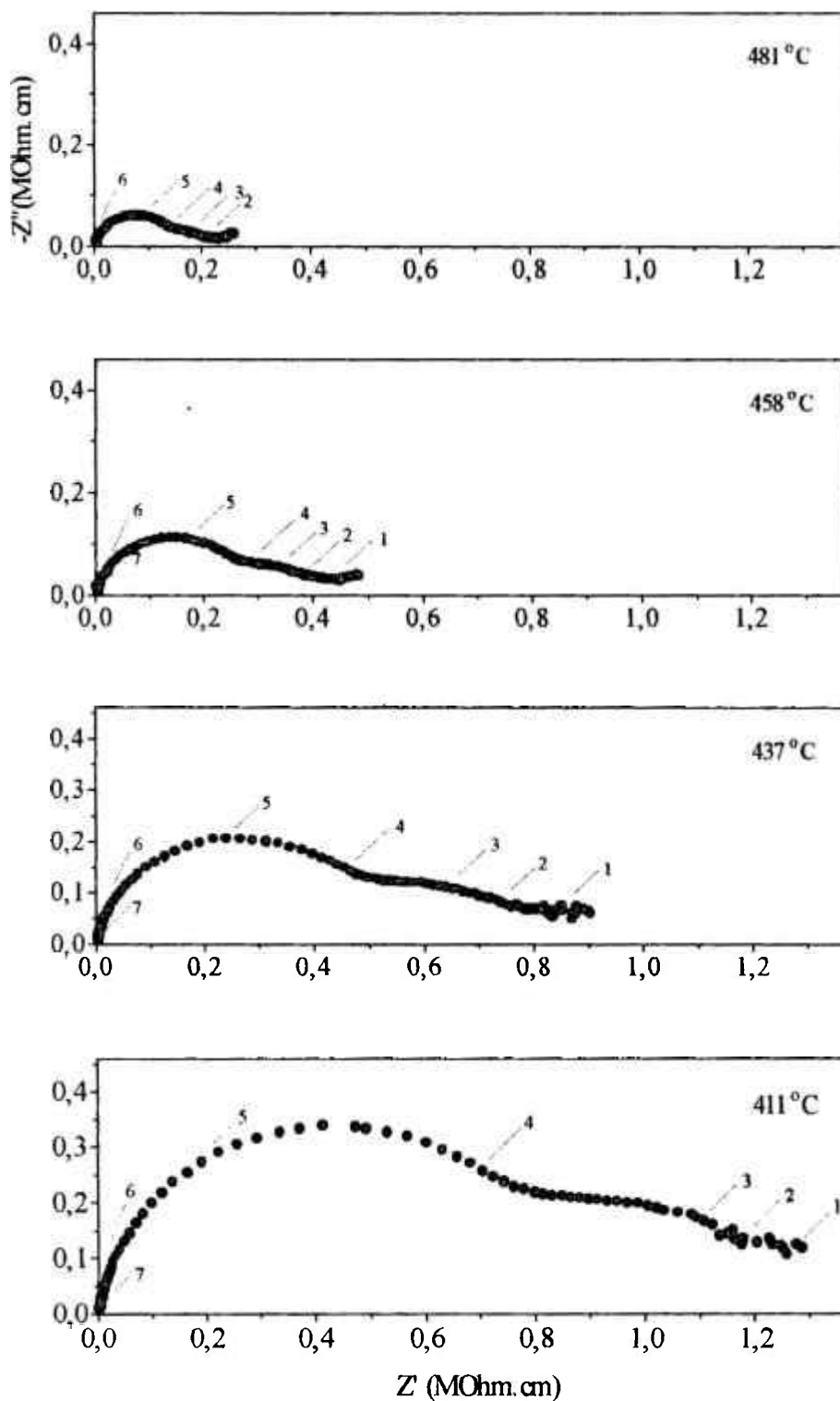


Fig. III.17: Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de  $(\text{ThO}_2:6 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3)+0,25 \text{ mol\% } \text{Nb}_2\text{O}_5$ , em diferentes temperaturas. Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.

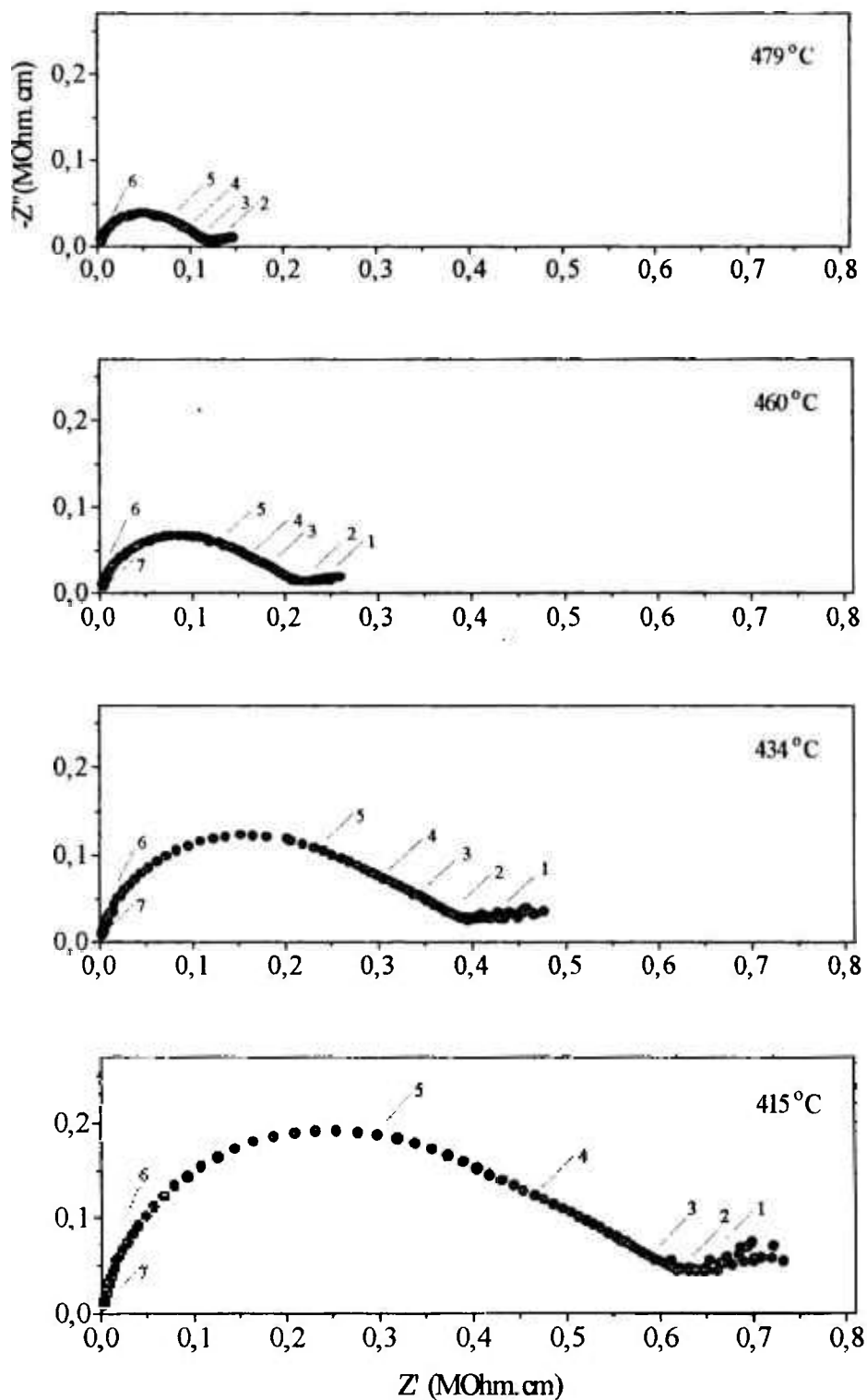


Fig. III.18: Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de  $(\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3)+0,25 \text{ mol\% Nb}_2\text{O}_5$ , em diferentes temperaturas. Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.

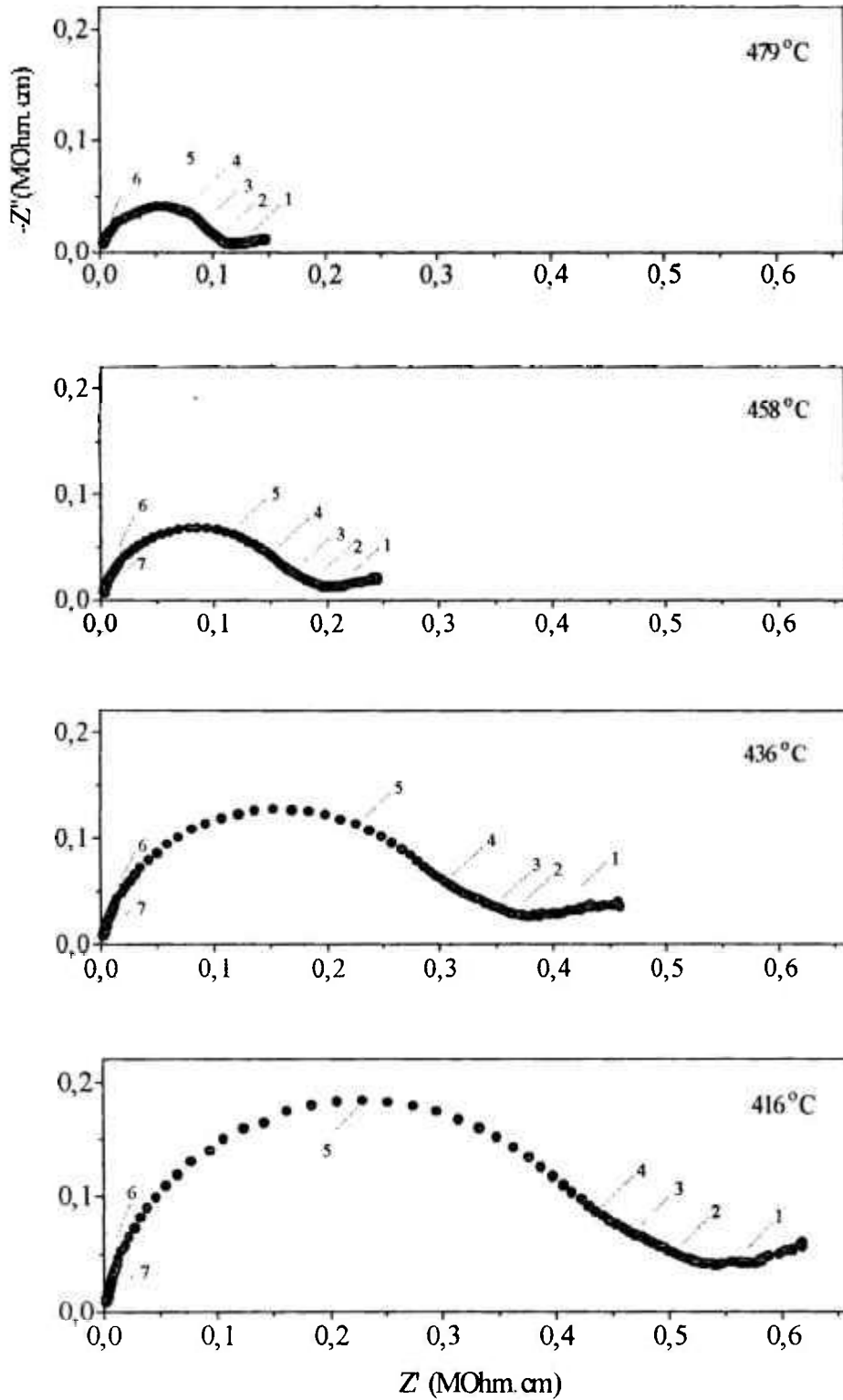


Fig. III.19: Diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de  $(\text{ThO}_2: 12 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3) + 0,25 \text{ mol\% } \text{Nb}_2\text{O}_5$ , em diferentes temperaturas. Os algarismos 1 a 7 indicam o logaritmo da frequência.

*III.2.4.3 efeito da adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*

As figuras III.20, III.21, III.22 e III.23 apresentam diagramas de impedância de cerâmicas de ThO<sub>2</sub>:x mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (a) sem adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (b) com adição de 0,25 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e x = 3, 6, 9 e 12, respectivamente.

Os resultados de medidas feitas a uma mesma temperatura mostram que a adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> às cerâmicas de ThO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resulta em aumento da resistividade para as composições de 3 a 9 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e redução para a composição de 12 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

As figuras III.24 e III.25 apresentam diagramas de impedância de cerâmicas de ThO<sub>2</sub>:9 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sem adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e com adição de 0,25 mol% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente. As figuras apresentam uma comparação de diagramas de cerâmicas obtidas pela técnica química dos citratos e pela técnica convencional de mistura de óxidos. Pode-se verificar que cerâmicas de tória-ítria com e sem adição de nióbia, obtidas pela técnica química dos citratos, apresentam condutividade uma ordem de grandeza maior que aquelas obtidas pela técnica convencional. A técnica química dá origem a pós mais reativos, o que facilita a interação eletrostática para que ocorra troca iônica e conseqüente formação de solução sólida tória-ítria, dando origem às vacâncias de oxigênio, que são responsáveis pela condutividade iônica da cerâmica.

As figuras III.26 e III.27 apresentam diagramas de impedância de cerâmicas de ThO<sub>2</sub>:9 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidas pela técnica química dos citratos e por mistura de óxidos, respectivamente.

As figuras III.28 e III.29 apresentam diagramas de impedância de cerâmicas de ThO<sub>2</sub>:9 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com adição de 0,25 mol% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, obtidas pela técnica química dos citratos e por mistura de pós, respectivamente.

Comparando os diagramas, verifica-se que tanto para cerâmicas sem Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, como para aquelas com adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a condutividade é maior quando são obtidas pela técnica dos citratos, em comparação com as obtidas por mistura de óxidos.

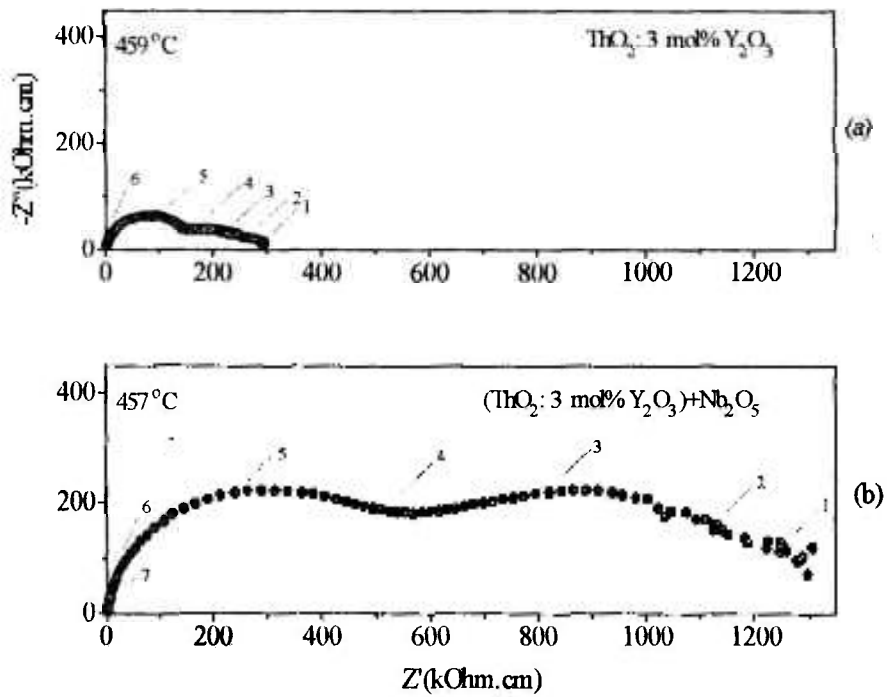


Fig.III.20: Diagramas de impedância de cerâmicas de  $(\text{ThO}_2: 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3)$ , (a) sem adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com adição de  $0,25 \text{ mol\% Nb}_2\text{O}_5$ , os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

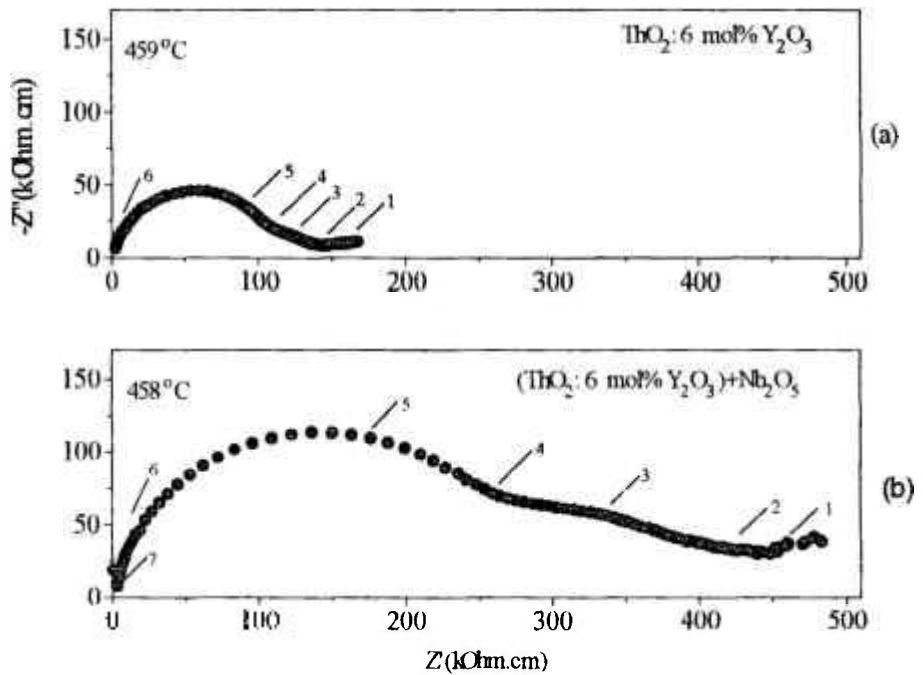


Fig.III.21: Diagramas de impedância de cerâmicas de  $(\text{ThO}_2: 6 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3)$ , (a) sem adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com adição de  $0,25 \text{ mol\% Nb}_2\text{O}_5$ , os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

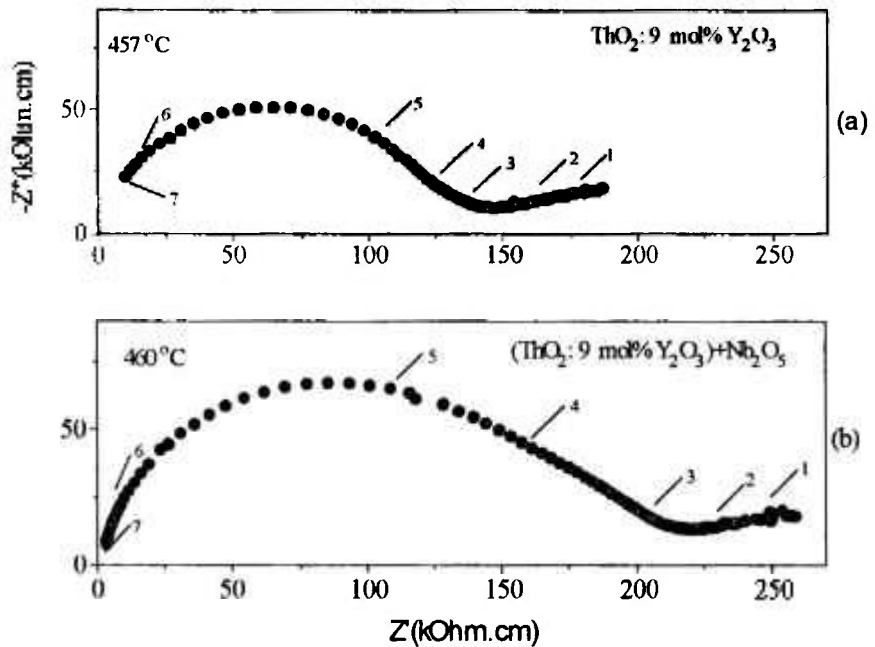


Fig.III.22: Diagramas de impedância de cerâmicas de  $(\text{ThO}_2: 9 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)$ , (a) sem adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com adição de  $0,25 \text{ mol}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ , os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

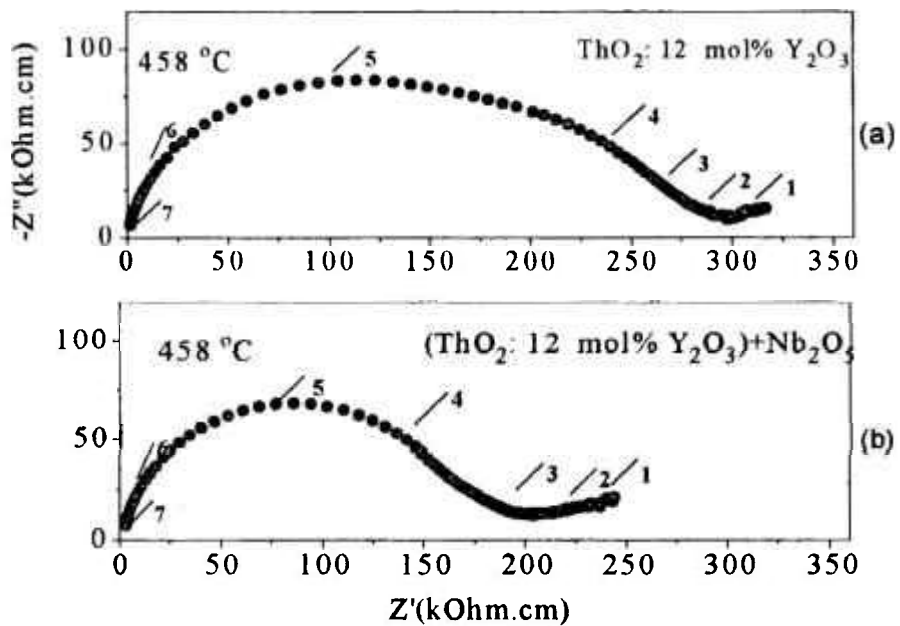


Fig.III.23: Diagramas de impedância de cerâmicas de  $(\text{ThO}_2: 12 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)$ , (a) sem adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com adição de  $0,25 \text{ mol}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ , os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

## III.2.4.4 efeito do método de preparação dos pós

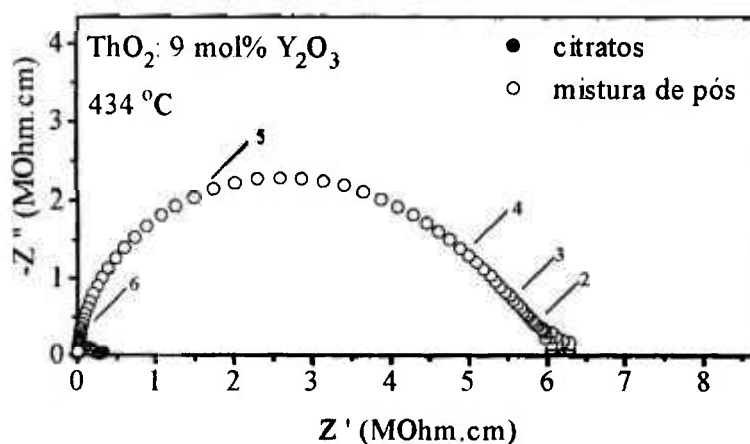


Fig.III.24: Diagramas de impedância de cerâmicas de  $(\text{ThO}_2:9 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3)$  obtidas pela técnica química dos citratos e pela técnica convencional de mistura de óxidos. Os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

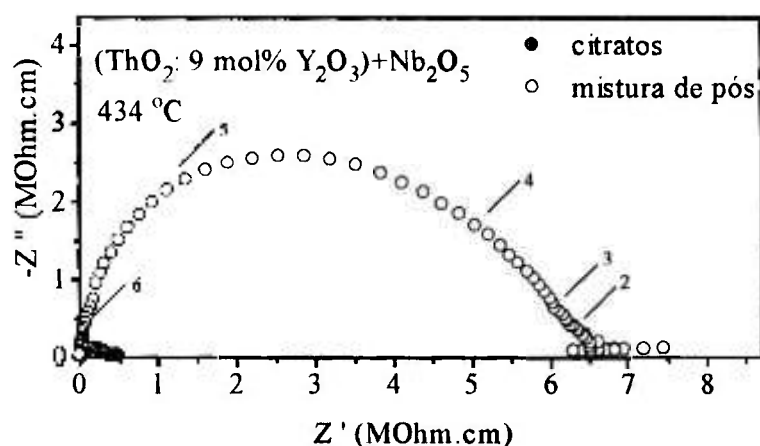


Fig.III.25: Diagramas de impedância de cerâmicas de  $(\text{ThO}_2:9 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3) + 0,25 \text{ mol}\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$  obtidas pela técnica química dos citratos e pela técnica convencional de mistura de óxidos. Os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

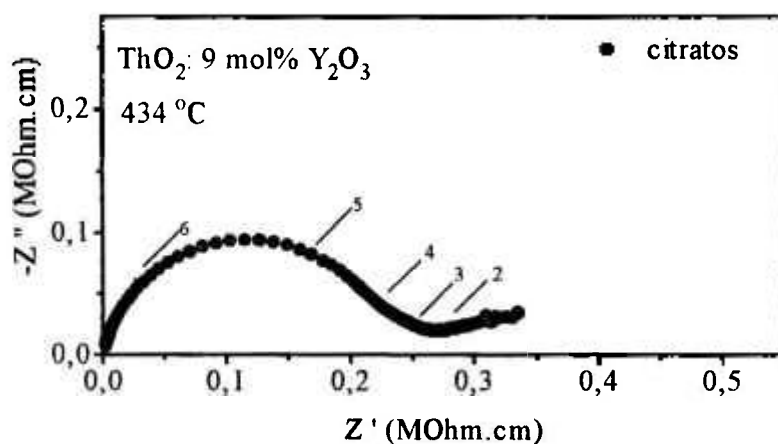


Fig.III.26: Diagrama de impedância de cerâmica de (ThO<sub>2</sub>:9 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtida pela técnica química dos citratos. Os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

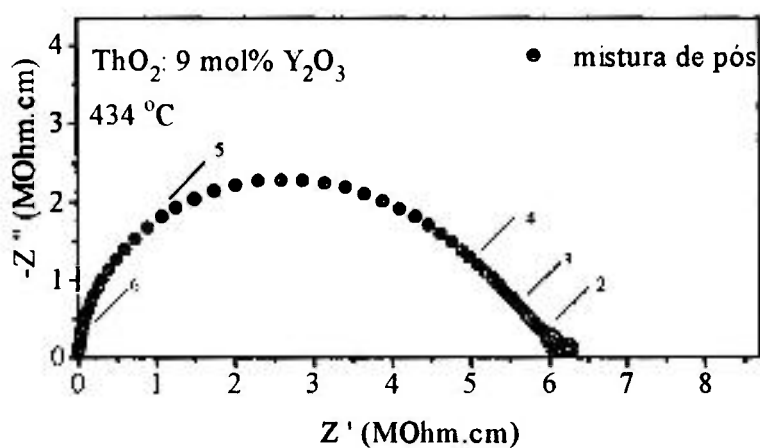


Fig.III.27: Diagrama de impedância de cerâmica de (ThO<sub>2</sub>:9 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtida pela técnica convencional de mistura de óxidos. Os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

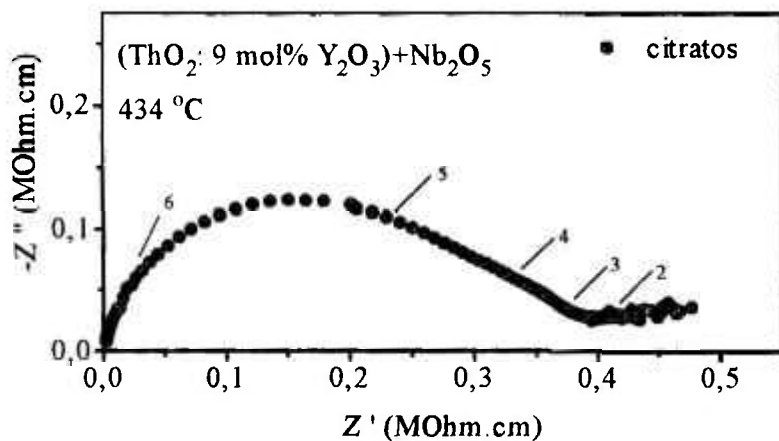


Fig.III.28: Diagrama de impedância de cerâmica de (ThO<sub>2</sub>:9 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)+0,25 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidas pela técnica química dos citratos. Os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

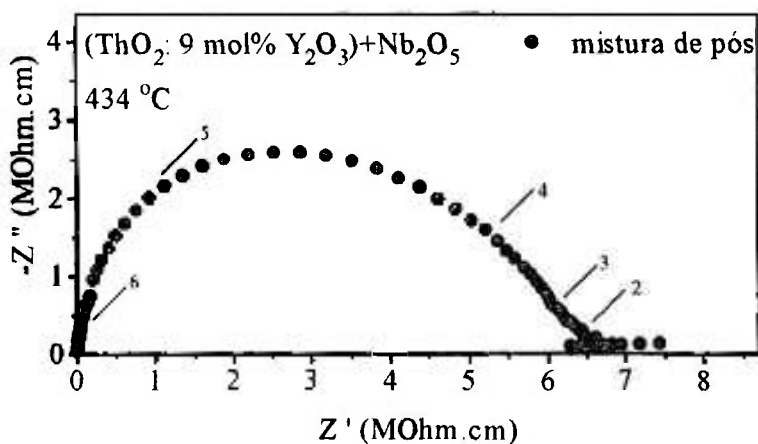


Fig.III.29: Diagrama de impedância de cerâmica de (ThO<sub>2</sub>:9 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)+0,25 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtida pela técnica convencional de mistura de óxidos. Os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

## III.2.4.5 efeito da pressão parcial de oxigênio

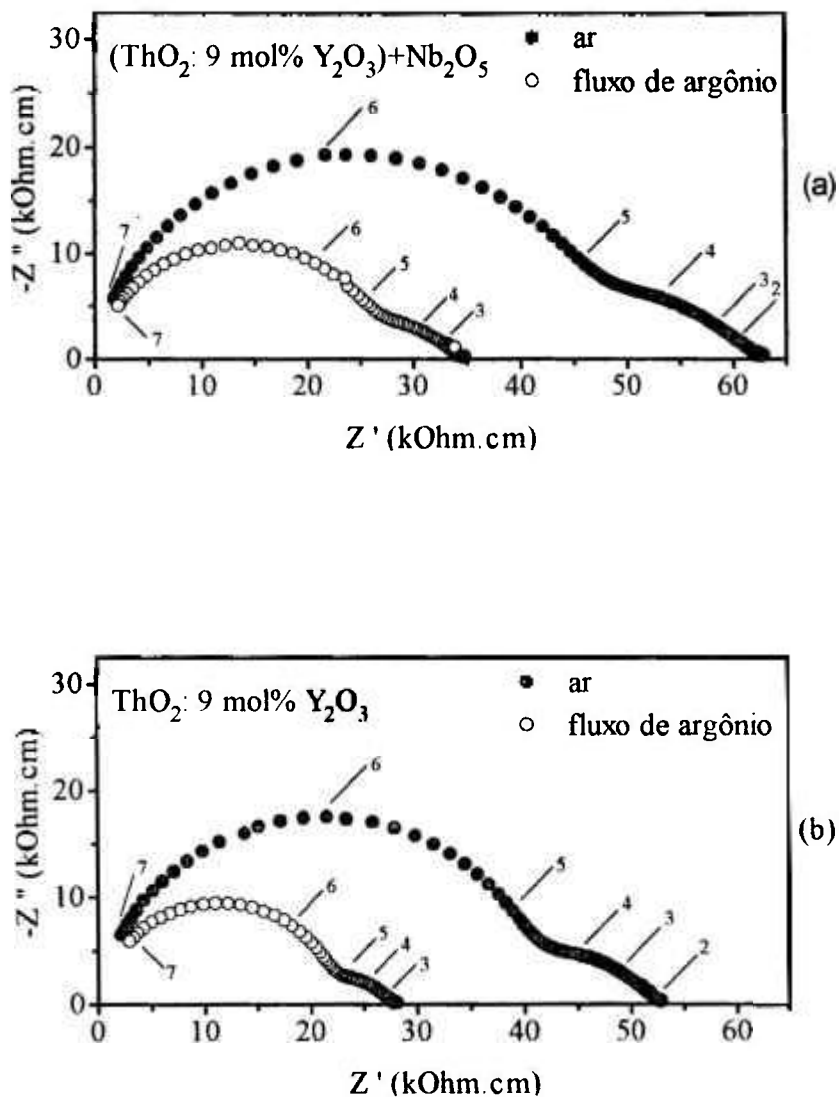


Fig.III.30: Diagramas de impedância de cerâmicas de  $\text{ThO}_2: 9 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$ ; medidas realizadas ao ar e sob fluxo de argônio. Com adição de  $0,25 \text{ mol\%}$  de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (a), sem adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (b). Os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.  $T = 560 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na figura III.30 podemos verificar que ocorre redução nos valores de resistividade em alta e baixa frequência, quando as medidas são realizadas sob fluxo de argônio, em comparação com medidas realizadas ao ar.

Efetuada-se medidas de espectroscopia de impedância com um condutor puramente iônico ( $O^{2-}$ ) sob diferentes pressões parciais de oxigênio, a única contribuição que sofre alteração é a relativa a interface eletrodo-eletrólito. Tanto a contribuição da condutividade do grão como a do contorno permanecem inalteradas. No processo de condução, o átomo de oxigênio deve capturar dois elétrons do eletrodo, transformando-se em íon de oxigênio e migrar através do eletrólito; quanto maior a quantidade de oxigênio no meio ( $>p_{O_2}$ ), menor é a resistência para que o eletrodo na face oposta do eletrólito receba esses elétrons, então, menor é a polarização do eletrodo no diagrama de impedância. Quando o eletrólito em questão é um condutor misto, a mudança na pressão parcial de oxigênio altera as contribuições do grão, do contorno de grão e da interface eletrodo-eletrólito [54].

As alterações verificadas nos diagramas da figura III.30 indicam que os eletrólitos de zircônia-ítria analisados apresentam condutividade iônica e eletrônica. Comparando os diagramas de impedância obtidos em medidas ao ar e sob fluxo de argônio à mesma temperatura com eletrólitos de  $ThO_2:9 \text{ mol } \% Y_2O_3$  com e sem adição de nióbia, pudemos notar que a forma do diagrama não se alterou, mas as distâncias entre os interceptos de cada semicírculo com o eixo das abscissas diminuíram, mostrando que as condutividades do grão e do contorno também são dependentes da pressão parcial de oxigênio. Uma alternativa para explicar os resultados da figura III.30 é que, para essa temperatura e pressão parcial de oxigênio, podem ocorrer condutividade iônica e condutividade eletrônica tipo  $n$ . Quando foi introduzido argônio no sistema (diminuiu pressão parcial de oxigênio) a parcela iônica não foi alterada, enquanto que na parcela da condutividade eletrônica tipo  $n$  ocorreu um aumento em comparação com o valor obtido na medida que foi realizada à mesma temperatura e ao ar. Este resultado não concorda com resultados obtidos em outros trabalhos [12,14] que afirmam que em pressões parciais de oxigênio próximas à atmosférica os eletrólitos sólidos de zircônia-ítria exibem condutividade iônica e eletrônica tipo  $p$ .

III.2.4.6 gráficos de Arrhenius

As figuras III.31 e III.32 apresentam gráficos de Arrhenius da resistividade para cerâmicas de composição nominal  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 3, 6, 9$  e  $12$ ), com e sem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , para os semicírculos AF e BF, respectivamente.

A partir dos valores de coeficiente angular das retas podemos calcular a energia de ativação ( $E_a$ ); os resultados encontram-se na tabela III.11. Os valores de energia de ativação calculados a partir da relaxação BF são sistematicamente maiores que os calculados para a relaxação AF. Relacionando os parâmetros do semicírculo AF com propriedades do grão e os parâmetros de BF com propriedades do contorno de grão, verificamos que as energias de ativação calculadas com eletrólitos sólidos à base de zircônia para grão e contorno de grão apresentam o mesmo comportamento [55]. No grão e no contorno de grão o mecanismo de condução e os portadores de carga são os mesmos, o que difere é o meio onde está ocorrendo a condução. O paralelismo das retas mostra que o mecanismo de condução é o mesmo para todos os níveis de solução sólida, sendo que as pequenas variações da energia de ativação com teor de ítria podem ocorrer por dois fatores: o aumento do teor de ítria aumenta a densidade de vacâncias e conseqüentemente a condutividade, diminuindo a energia de ativação; esse aumento na densidade de vacâncias pode ser tal que comecem a ocorrer interações entre elas, diminuindo a condutividade e, conseqüentemente aumentando a energia de ativação.

Tab. III.11: Valores de energia de ativação, calculados a partir das inclinações dos gráficos de Arrhenius de resistividade de cada uma das composições, para o semicírculo AF e o semicírculo BF.

Composição Nominal	energia de ativação (eV)	
	AF	BF
$\text{ThO}_2 \cdot 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$	1,1	1,3
$\text{ThO}_2 \cdot 6 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$	1,1	1,3
$\text{ThO}_2 \cdot 9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$	1,2	1,2
$\text{ThO}_2 \cdot 12 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$	1,2	1,3
$(\text{ThO}_2 \cdot 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + 0,25 \text{ mol\% Nb}_2\text{O}_5$	1,3	1,4
$(\text{ThO}_2 \cdot 6 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + 0,25 \text{ mol\% Nb}_2\text{O}_5$	1,1	1,4
$(\text{ThO}_2 \cdot 9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + 0,25 \text{ mol\% Nb}_2\text{O}_5$	1,2	1,3
$(\text{ThO}_2 \cdot 12 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3) + 0,25 \text{ mol\% Nb}_2\text{O}_5$	1,2	1,2

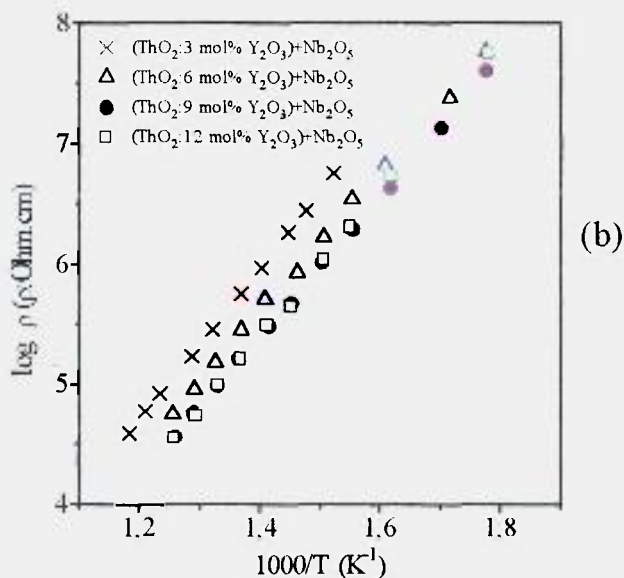
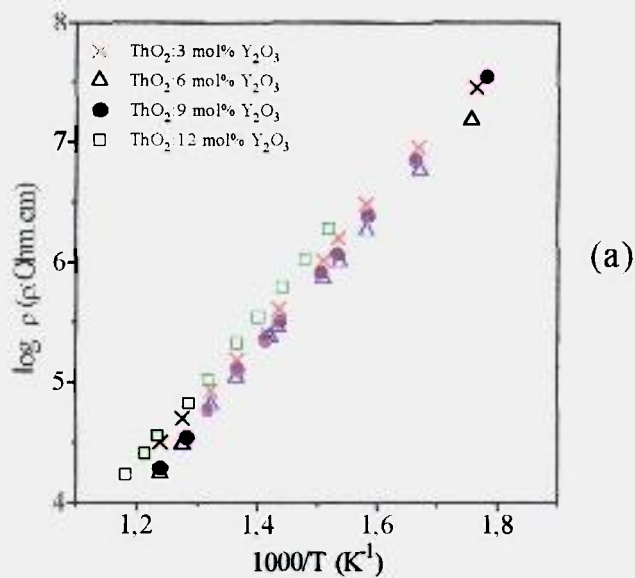


Fig. III.31: Gráficos de Arrhenius da resistividade de cerâmicas de  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 3, 6, 9$  e  $12$ ), (a) sem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com  $0,25 \text{ mol\% Nb}_2\text{O}_5$ , ambos referentes ao semicírculo AF.

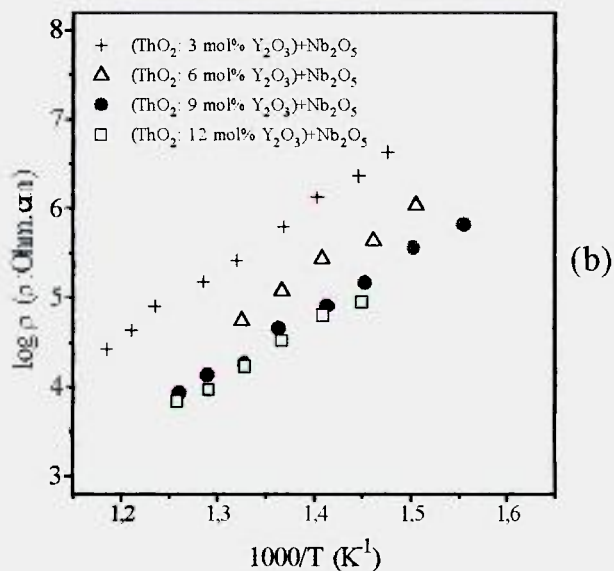
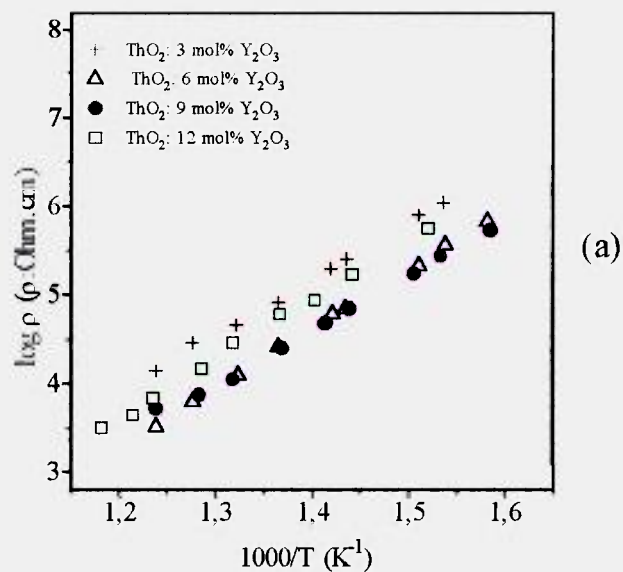


Fig. III.32: Gráficos de Arrhenius da resistividade de cerâmicas de  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 3, 6, 9$  e  $12$ ), (a) sem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com  $0,25 \text{ mol\% Nb}_2\text{O}_5$ , ambos referentes ao semicírculo BF.

A figura III.33 apresenta gráficos de resistividade em função da concentração de óxido de ítria, obtidos para cerâmicas de  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ , com e sem adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . No sistema tória-ítria a mais alta condutividade é obtida na composição  $\text{ThO}_2 \cdot 8,2 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ , ou 3,75 % de vacâncias aniônicas. Para concentrações mais altas de dopantes, a redução no valor da condutividade é atribuída a um ordenamento de vacâncias ou a uma interação dopante-vacância [6]. Os resultados de resistividade em função da concentração de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  obtidos para  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  apresentam um mínimo próximo à concentração de 9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . O mesmo comportamento não ocorre em cerâmicas de  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  com adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , onde o mínimo da resistividade se desloca para concentrações mais altas de ítria. O óxido de nióbio adicionado às cerâmicas de tória-ítria pode estar formando uma segunda fase com a ítria, o que diminuiria a concentração desse óxido em solução sólida com a tória, e conseqüentemente diminuiria a concentração de vacâncias de oxigênio que se formam, em comparação com tória-ítria sem nióbia. A adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  à tória-ítria aumenta a resistividade elétrica para concentrações abaixo de 9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; para a concentração de 12 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a presença de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  diminui o valor da resistividade elétrica. A variação no valor da resistividade elétrica ocasionada pela introdução de nióbia é mais pronunciada para os contornos de grão do que para os grãos.

As figuras III.34 a e III.34b apresentam valores do fator de bloqueio  $\alpha_R$  em função da temperatura para cerâmicas de  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol \% Y}_2\text{O}_3$  sem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e com adição de 0,25 mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , respectivamente. Comparando os valores obtidos em amostras com e sem nióbia, com exceção da composição 12 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , houve um aumento no fator de bloqueio com a introdução de 0,25 mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Analisando as amostras sem nióbia (fig. III.34a), o fator de bloqueio diminui à medida que aumenta o teor de ítria de 3 para 9 mol %, intervalo onde a condutividade aumenta. Aumentando a quantidade de ítria de 9 para 12 mol %, o fator de bloqueio mantém-se praticamente constante, mas a condutividade diminui. Como a condutividade está diretamente relacionada com a mobilidade e a concentração dos portadores de carga, essa redução na condutividade nas concentrações de 9 para 12 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , praticamente sem alteração no fator de bloqueio, provavelmente se deve à formação de uma fase com ordenamento de vacâncias em analogia ao que ocorre com zircônia-ítria. Para as amostras com adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (fig. III.34b) o fator de bloqueio diminui à medida que aumenta o teor de ítria de 9 para

12 mol %; nessa mesma faixa de concentração de ítria ocorre aumento no valor da condutividade elétrica (fig. III.33b), tanto pelo aumento na concentração de defeitos, como também pelo aumento na mobilidade dos portadores de carga.

As figuras III.35 e III.36 apresentam gráficos de Arrhenius das frequências de relaxação. A frequência de relaxação  $f_0$  constitui-se em um tipo de identificação do fenômeno medido, pois esse parâmetro não depende das características geométricas da amostra [30]. Para cada composição de tória-ítria, podem ser separados dois semicírculos no diagrama de impedância, relacionados às relaxações de alta frequência (AF) e baixa frequência (BF), e para cada relaxação analisada foi construído um gráfico de logaritmo da frequência em função do inverso da temperatura absoluta. Podemos verificar pela tabela III.12 que os valores de energia de ativação são muito próximos, indicando que ocorre o mesmo fenômeno de condução para as diferentes composições de tória-ítria nas relaxações de alta e baixa frequência. Uma exceção a esta análise ocorreu para a composição que apresenta melhor desempenho quanto a condutividade elétrica.

Tab. III.12: Valores de energia de ativação térmica das relaxações de alta e baixa frequência (AF e BF) obtidos a partir dos gráficos de logaritmo da frequência em função do inverso da temperatura, para  $\text{ThO}_2$ :x mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  com  $x = 3, 6, 9$  e  $12$ , com e sem adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Composição	$E_a$ (eV)	
	AF	BF
$\text{ThO}_2$ :3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$	1,18	1,21
$\text{ThO}_2$ :6 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$	1,18	1,22
$\text{ThO}_2$ :9 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$	1,18	1,04
$\text{ThO}_2$ :12 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$	1,19	1,23
( $\text{ThO}_2$ :3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )+ $\text{Nb}_2\text{O}_5$	1,27	1,38
( $\text{ThO}_2$ :6 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )+ $\text{Nb}_2\text{O}_5$	1,19	1,27
( $\text{ThO}_2$ :9 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )+ $\text{Nb}_2\text{O}_5$	1,18	1,28
( $\text{ThO}_2$ :12 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )+ $\text{Nb}_2\text{O}_5$	1,18	1,19

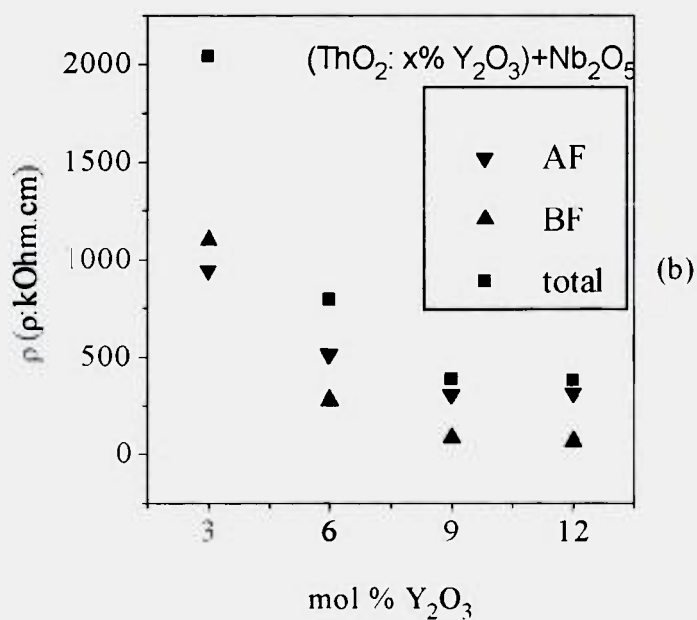
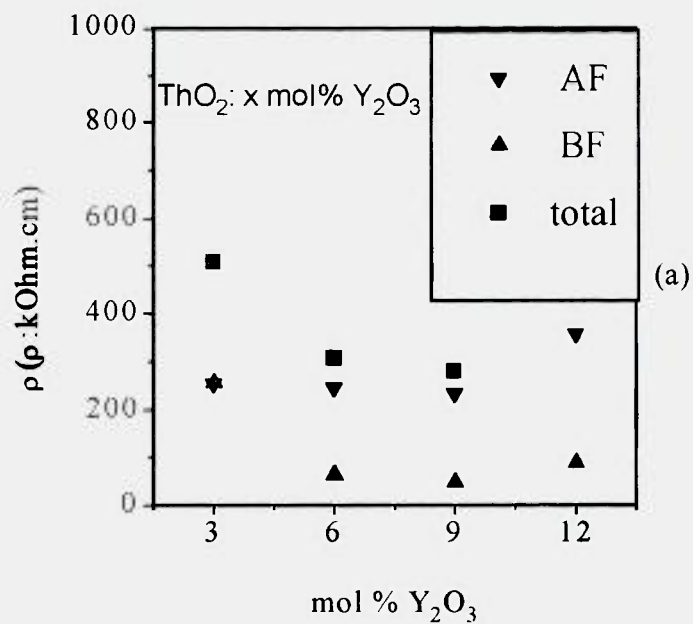


Fig. III.33: Resistividade em função da concentração de óxido de ítrio para cerâmicas de  $\text{ThO}_2$ :x mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , (a) sem adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com adição de 0,25 mol% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , onde AF refere-se ao semicírculo de alta frequência e BF refere-se ao semicírculo de baixa frequência no diagrama de impedância ( $430^\circ\text{C}$ ).

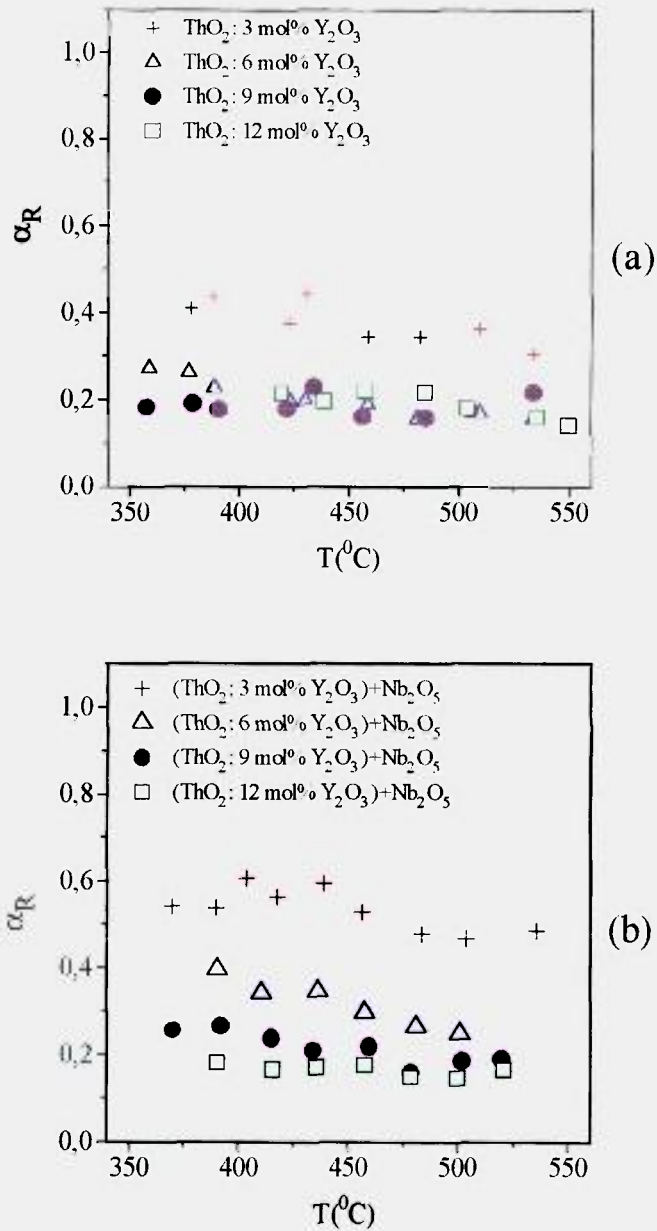


Fig. III.34. Fator de bloqueio em resistência ( $\alpha_R$ ) em função da temperatura para cerâmicas de  $\text{ThO}_2$ : $x$  mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 3, 6, 9$  e  $12$ ): (a) sem adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com adição de 0,25 mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

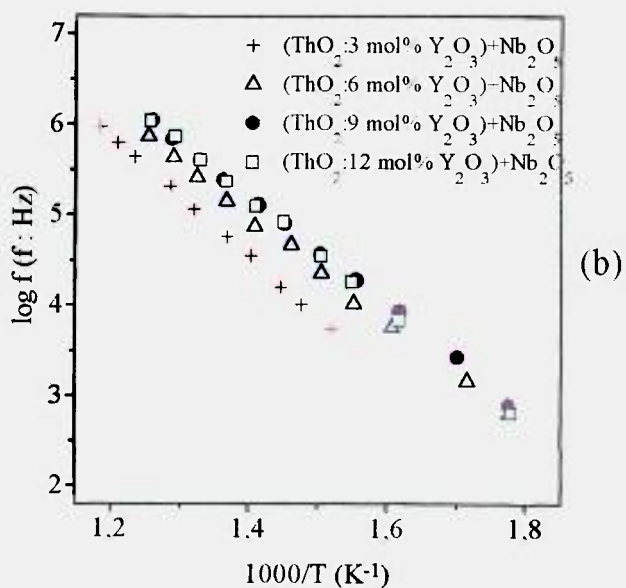
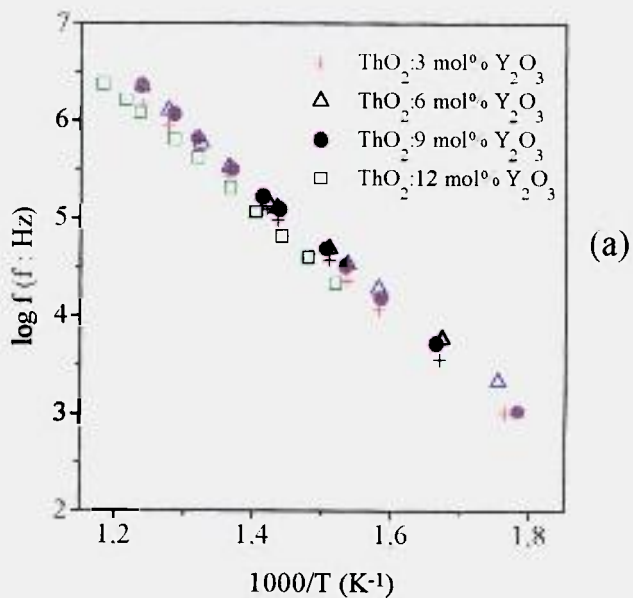


Fig.III.35: Gráficos de Arrhenius da frequência das cerâmicas de ThO<sub>2</sub>:x mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 3, 6, 9 e 12), (a) sem adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (b) com adição de 0,25 mol% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ambos referem-se ao semicírculo AF.

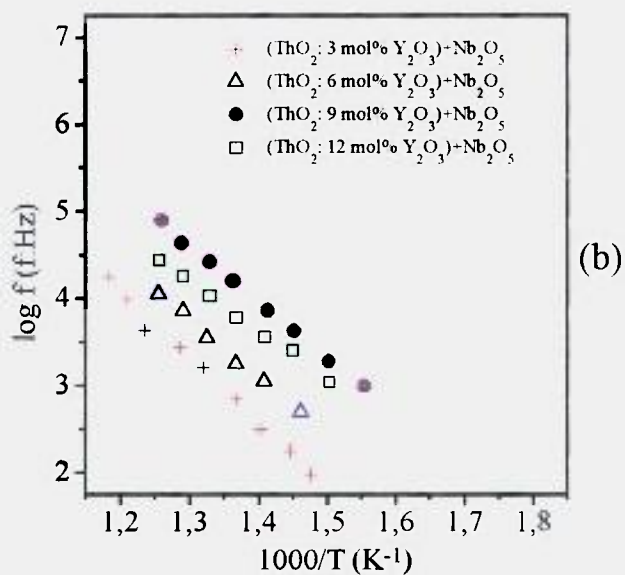
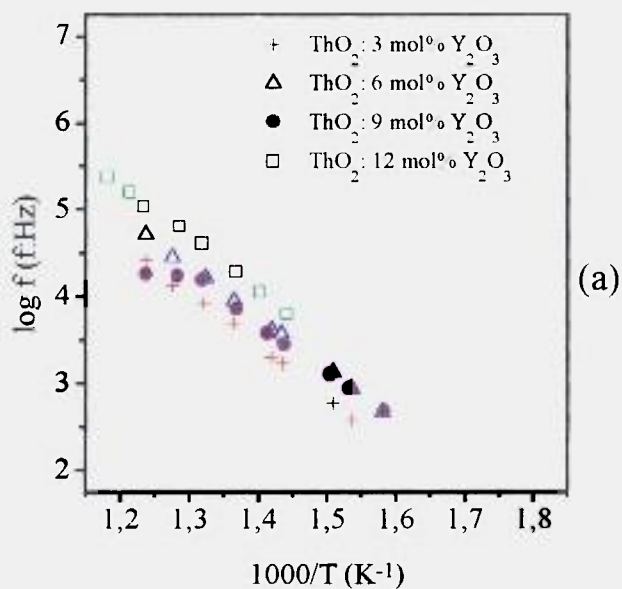


Fig. III.36: Gráficos de Arrhenius da frequência para cerâmicas de  $\text{ThO}_2$ :x mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (x = 3, 6, 9 e 12), (a) sem adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com adição de 0,25 mol% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ambos referem-se ao semicírculo BF.

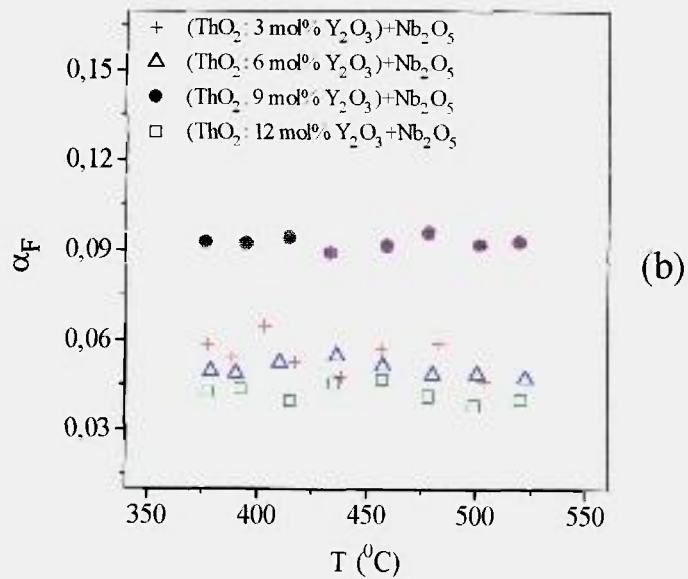
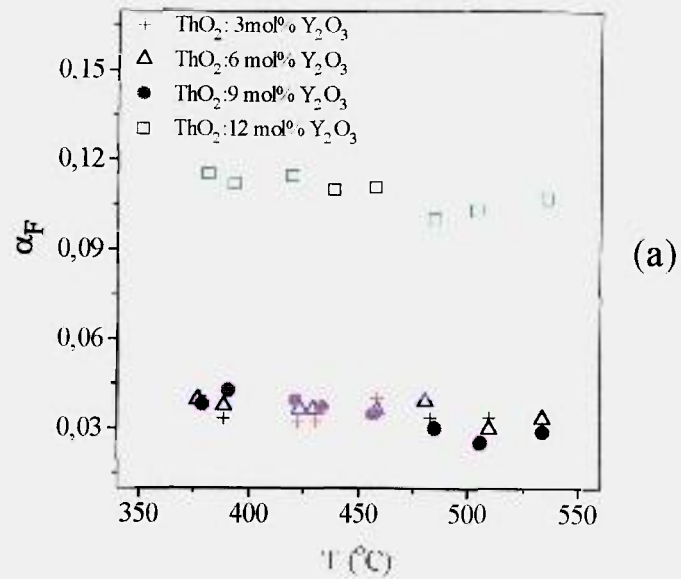


Fig. III.37: Fator de bloqueio em frequência em função da temperatura para cerâmicas de ThO<sub>2</sub>:x mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( x = 3, 6, 9 e 12), sem adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a), com adição de 0,25 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (b).

As figuras III.37a e III.37b apresentam valores do fator de bloqueio em frequência ( $\alpha_F$ ) em função da temperatura para cerâmicas de  $\text{ThO}_2$ :x mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e com adição de 0,25 mol% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , respectivamente. O fator de bloqueio em frequência é definido pela razão entre as frequências de relaxação do semicírculo de bloqueio (contorno de grão) e do semicírculo do grão. A resolução do semicírculo do grão em admitância é muito menos precisa que em impedância. Por essa razão, a determinação da frequência de relaxação do semicírculo do grão foi feita em impedância, e do contorno de grão em admitância.

Os valores obtidos para  $\alpha_F$ , com exceção para cerâmica com 12 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , são maiores em amostras com adição de nióbia. O fator de frequência está relacionado com a espessura do elemento bloqueador ( $e_{bl}$ ), pela equação III.5 [56].

$$\alpha_F = 9,32 \cdot 10^{-2} (\mu m)^{-1} e_{bl} (\mu m) \quad (\text{III.5})$$

A tabela III.13 apresenta valores de fator de bloqueio em frequência e da espessura do elemento bloqueador para as diferentes composições de tória-ítria.

Tab. III.13: Valores de fator de bloqueio em frequência ( $\alpha_F$ ) e da espessura do elemento bloqueador ( $e_{bl}$ ) para cerâmicas de  $\text{ThO}_2$ :x mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  com e sem adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

composição	$\alpha_F$ ( $10^{-3}$ )	$e_{bl}$ (nm)
$\text{ThO}_2$ :3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$	0,035	3,5
$\text{ThO}_2$ :6 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$	0,036	3,4
$\text{ThO}_2$ :9 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$	0,035	3,3
$\text{ThO}_2$ :12 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$	0,109	10,2
( $\text{ThO}_2$ :3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )+0,25 mol% $\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,055	5,1
( $\text{ThO}_2$ :6 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )+0,25 mol% $\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,051	4,7
( $\text{ThO}_2$ :9 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )+0,25 mol% $\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,093	8,6
( $\text{ThO}_2$ :12 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )+0,25 mol% $\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,042	3,9

Os valores obtidos para  $e_{bl}$  são da ordem de nanômetros, e podem estar relacionados com espessura média intergrão. Com exceção da cerâmica com 12 mol% de

$Y_2O_3$ , a adição de nióbia ocasiona um aumento no valor do fator  $\alpha_F$  indicando que esse óxido estaria segregado na região do contorno. Para cerâmicas sem  $Nb_2O_5$ , o máximo ocorre para 12 mol%  $Y_2O_3$ , enquanto que para cerâmicas com adição de  $Nb_2O_5$  o máximo ocorre para 9 mol%  $Y_2O_3$ .

### III.2.4.7 ângulo de descentralização

As figuras III.38 e III.39 apresentam gráficos de ângulo de descentralização ( $\alpha$ ) em função da temperatura para cerâmicas de zircônia-ítria, relativos aos fenômenos de alta frequência AF e baixa frequência BF. Esse ângulo mede a descentralização do semicírculo da relaxação considerada em relação ao eixo das abscissas em um diagrama de impedância. O parâmetro angular  $\alpha$  representa uma heterogeneidade local das propriedades de condução elétrica devido, por exemplo, a uma variação de concentração. Esse parâmetro pode ser então uma medida da heterogeneidade do sistema analisado [52]. Nas figuras III.38 e III.39 o ângulo de descentralização para cada composição varia de maneira aleatória com a temperatura de medida. A tabela III.14 apresenta valores médios em temperatura do ângulo de descentralização dos semicírculos de alta frequência e baixa frequência, para cada composição de zircônia-ítria.

Tab.III.14: Valores médios (em temperatura) de ângulo de descentralização obtidos dos diagramas de impedância de zircônia-ítria com diferentes concentrações, para os semicírculos de alta e baixa frequências.

Composição	$\alpha (^{\circ})_{AF}$	$\alpha (^{\circ})_{BF}$
$ThO_2:3 \text{ mol\% } Y_2O_3$	14,5	16,4
$ThO_2:6 \text{ mol\% } Y_2O_3$	12,7	12,6
$ThO_2:9 \text{ mol\% } Y_2O_3$	13,4	13,2
$ThO_2:12 \text{ mol\% } Y_2O_3$	16,3	0,72
$(ThO_2:3 \text{ mol\% } Y_2O_3)+Nb_2O_5$	14,5	27,3
$(ThO_2:6 \text{ mol\% } Y_2O_3)+Nb_2O_5$	13,6	19,6
$(ThO_2:9 \text{ mol\% } Y_2O_3)+Nb_2O_5$	14,3	24,0
$(ThO_2:12 \text{ mol\% } Y_2O_3)+Nb_2O_5$	12,8	16,0

Foi feito o cálculo de um valor médio para o ângulo de descentralização obtido a diferentes temperaturas, pois as temperaturas de medida não são suficientes para alterar a microestrutura da cerâmica e conseqüentemente o valor do ângulo. Os valores do ângulo de descentralização são relativamente próximos nos semicírculos de alta frequência para as diferentes composições, variando de  $13^\circ$  a  $16^\circ$  que são valores usuais [57], indicando que o grau de heterogeneidade é praticamente o mesmo para os grãos. Os contornos de grão possuem diferentes graus de heterogeneidade e em média são menores nas amostras sem nióbia, indicando que a introdução desse óxido dá origem a diferenças de composição nos contornos de grão; a grande variação no ângulo de descentralização provavelmente se deve a problemas de deconvolução dos semicírculos que são detectados em faixas próximas de frequências, impossibilitando sua resolução. Para amostras cerâmicas com mesmo grau de homogeneidade, ângulos de descentralização próximos podem ser indicativo de correção na deconvolução dos semicírculos [56].

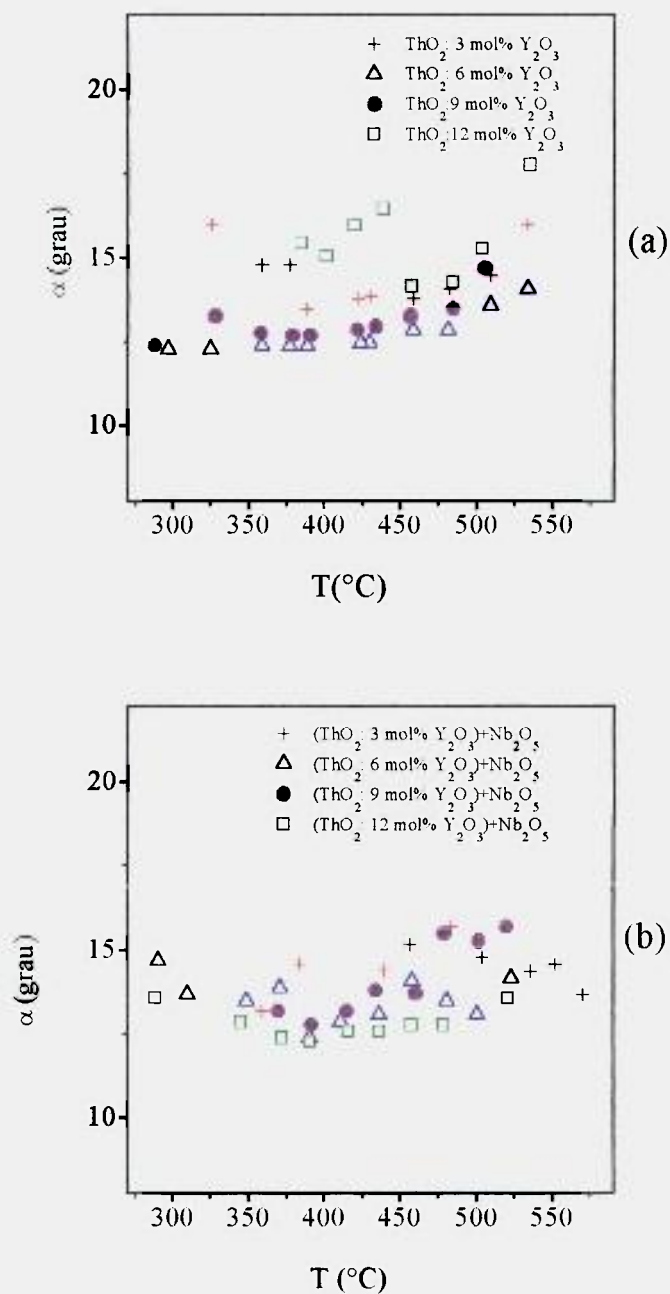


Fig. III.38: Ângulo de descentralização em função da temperatura, para cerâmicas de  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 3, 6, 9$  e  $12$ ), (a) sem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com adição de  $0,25 \text{ mol\%}$  de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ambos referentes ao semicírculo AF.

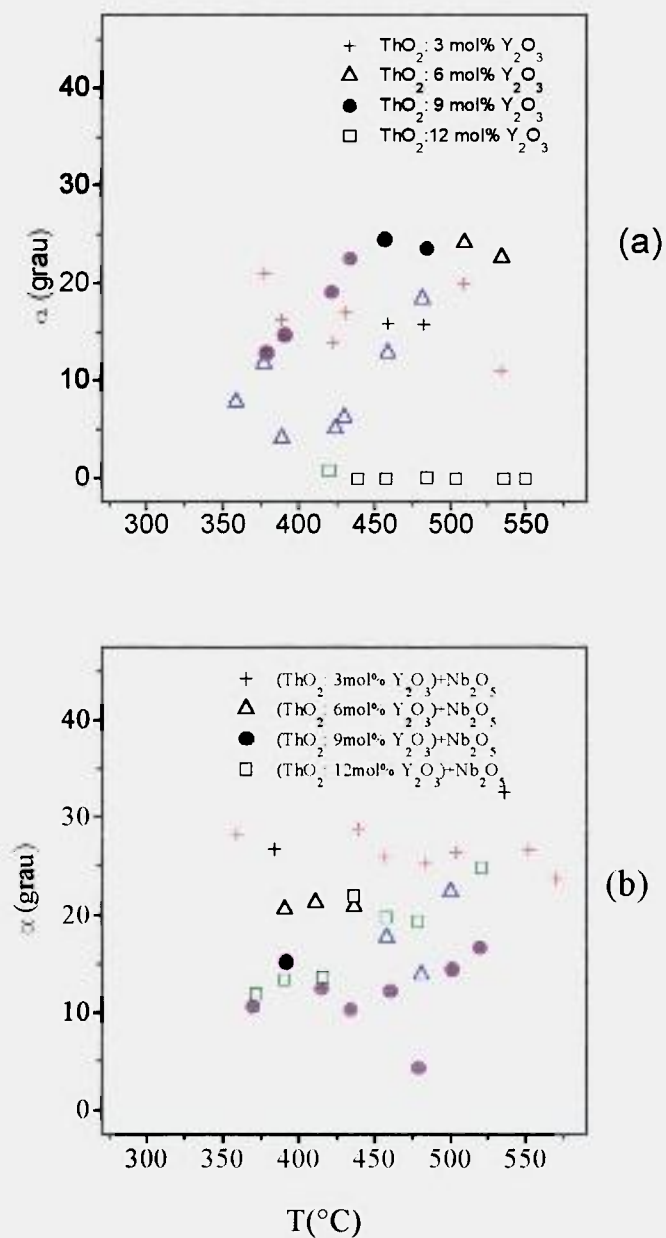


Fig. III.39: Ângulo de descentralização em função da temperatura, para cerâmicas de  $\text{ThO}_2$ :x mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (x = 3, 6, 9 e 12), (a) sem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com adição de 0,25 mol% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ambos referentes ao semicírculo BF.

## III.2.4.8 capacitância em função da temperatura

As figuras III.40 e III.41 apresentam gráficos de capacitância específica em função da temperatura para cerâmicas de  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 3, 6, 9$  e  $12$ ) com e sem adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

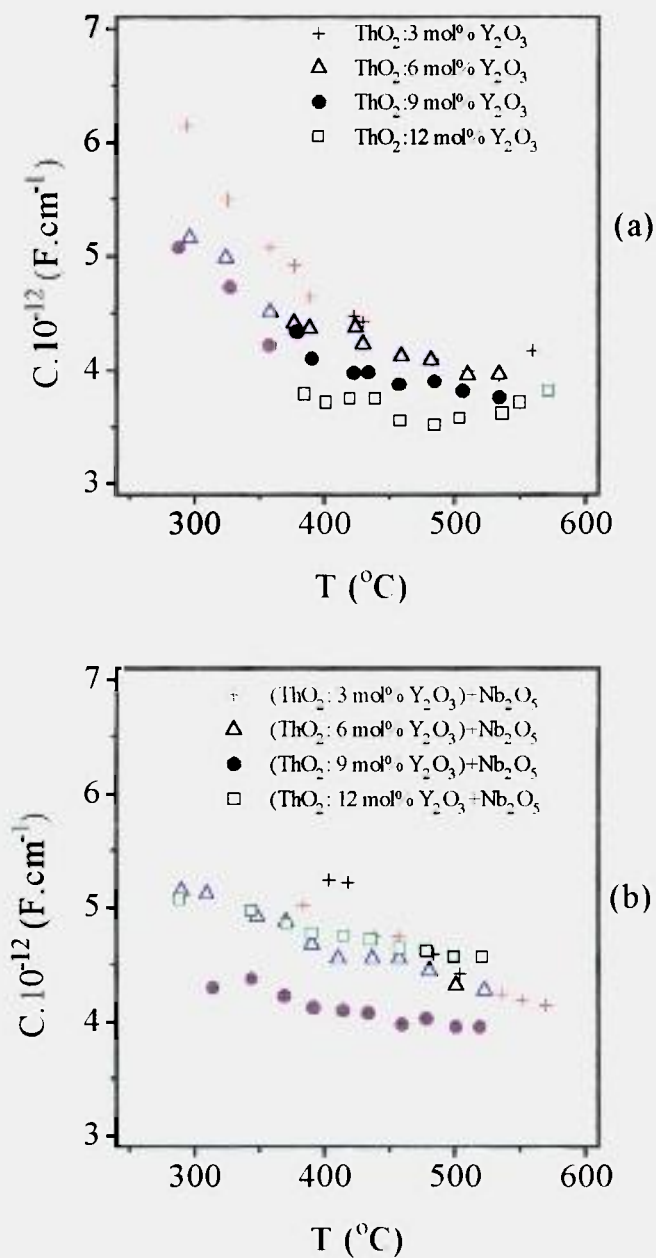


Fig. III.40: Capacitância específica em função da temperatura para cerâmicas de  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  ( $x = 3, 6, 9$  e  $12$ ), (a) sem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com 0,25 mol% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ambos referentes ao semicírculo AF.

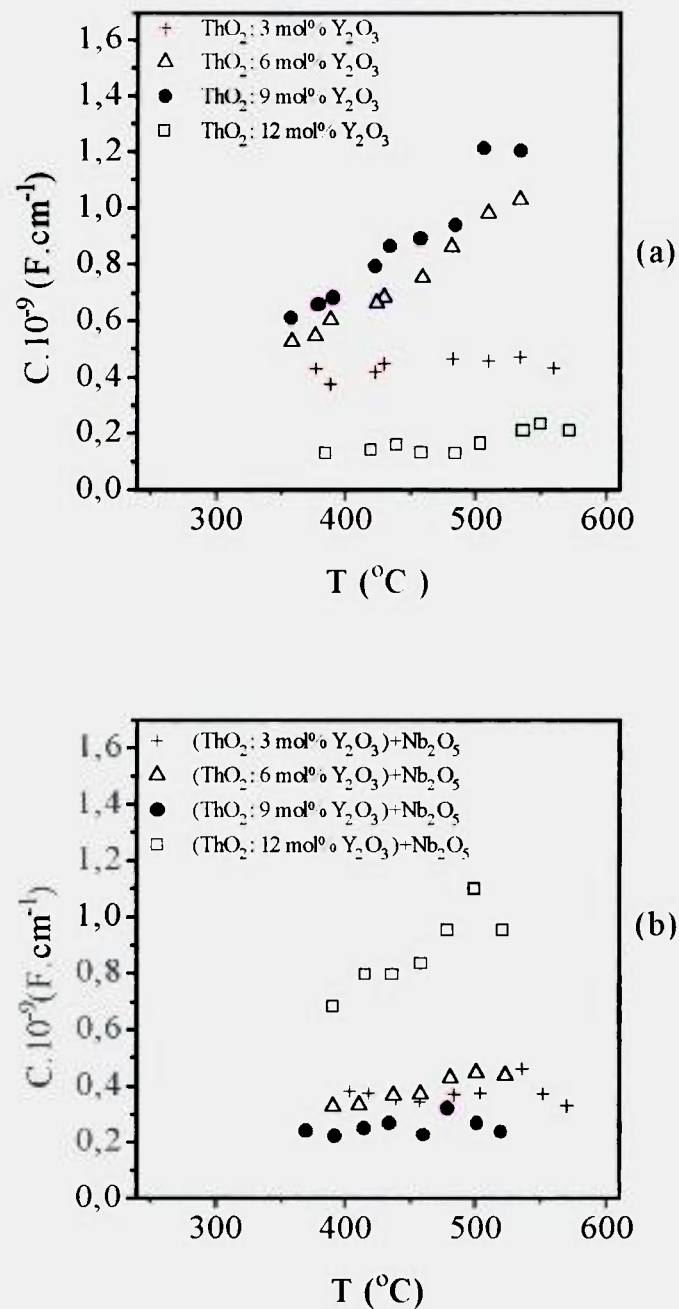


Fig. III.41: Capacitância específica em função da temperatura para cerâmicas de  $\text{ThO}_2$ :x mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (x = 3, 6, 9 e 12), (a) sem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) com 0,25 mol% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ambos referentes ao semicírculo BF.

Conforme exposto na Introdução (Cf. Cap.I), valores de capacitância específica podem ser usados como parâmetros de identificação de fenômenos de grão, de contorno de grão e de interfaces. Observando os gráficos das figuras III.40 e II.41 de capacitância específica em função da temperatura, pode-se tentativamente atribuir a relaxação de alta frequência (AF), cujo valor de capacitância é da ordem de  $10^{-12}$  F.cm<sup>-1</sup>, a fenômenos intragranulares, e a relaxação de baixa frequência (BF), cujo valor de capacitância é da ordem de  $10^{-9}$  F.cm<sup>-1</sup>, a fenômenos intergranulares. A baixa precisão na obtenção de alguns parâmetros, como por exemplo a capacitância, se deve principalmente a dificuldade na resolução dos semicírculos por causa da sobreposição que ocorre entre eles nos diagramas de impedância de zirconia-ítria. A uma mesma temperatura o valor da capacitância do grão diminui com o aumento do teor de ítria; o comportamento para contorno de grão é inverso, o valor da capacitância aumenta com aumento do teor de ítria. Lembrando que a capacitância em um capacitor de placas paralelas é proporcional à área dos eletrodos e inversamente proporcional à distância entre eles, e utilizando um esquema bidimensional para representar os grãos (fig. III.42), as variações da capacitância do grão e do contorno de grão podem ser tentativamente explicadas pelo aumento do tamanho de grão com o aumento do teor de ítria, observado por microscopia eletrônica de varredura.

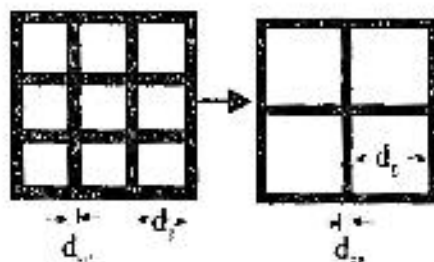


Fig. III. 42: Esquema bidimensional representando cerâmicas policristalinas com mesmas dimensões externas e tamanhos médios de grão diferentes.

Admitindo que cada grão apresente características de um capacitor,  $d_g$  é a distância entre as placas do capacitor representado pelo grão, que aumenta com o aumento do tamanho de grão, enquanto que a somatória de áreas de superfície dos grãos ( $A_g$ ) diminui, esses dois fatores contribuem para a redução no valor da capacitância com o aumento do tamanho de grão. O crescimento de grão ocorre com a diminuição na espessura do contorno de grão, reduzindo o fator  $d_{cg}$ , e conseqüentemente o valor da capacitância para o contorno de grão.

A partir da capacitância específica média, foi possível calcular a constante dielétrica específica do material  $\epsilon_s$ . Os valores médios de constante dielétrica específica em função da temperatura são apresentados na tabela III.15. Os valores médios calculados para a constante dielétrica de tória-ítria variam em uma faixa de 42 até 54, que são próximos ao encontrado para zircônia estabilizada com ítria (cerca de 55) [57], que é um dielétrico com comportamento de eletrólito sólido similar ao da tória.

Tab. III.15: Valores médios de constante dielétrica dos grãos das cerâmicas de diferentes composições.

composição	$\epsilon$
ThO <sub>2</sub> :3 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53,2
ThO <sub>2</sub> :6 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48,7
ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,7
ThO <sub>2</sub> :12 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,5
(ThO <sub>2</sub> :3 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )+0,25 mol% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	52,6
(ThO <sub>2</sub> :6 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )+0,25 mol% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	52,1
(ThO <sub>2</sub> :9 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )+0,25 mol% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	46,5
(ThO <sub>2</sub> :12 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )+0,25 mol% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	54,3

Os resultados apresentados até aqui foram obtidos de análises feitas por meio de resolução dos semicírculos nos diagramas de impedância do tipo  $-Z'' \times Z'$ , que é uma maneira comum de se apresentar os resultados. Existem casos em que formalismos alternativos de apresentação de dados podem dar informações mais precisas, que não são facilmente obtidas no plano de impedância. Construindo os gráficos da parte imaginária do módulo elétrico ( $M''$ ) em função de logaritmo da frequência e da parte imaginária da impedância ( $Z''$ ) em função do logaritmo da frequência podemos determinar os parâmetros capacitância e resistência de cada relaxação, que estão relacionados aos pontos de máximo dessas curvas [58].

#### III.2.4.9 gráficos de $-Z''$ e de $M''$ em função de $\log f$

Foi escolhida a composição de 9 mol% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para que, em cada uma das temperaturas de medida, fossem construídos os gráficos de  $-Z'' \times \log f$  e de  $M'' \times \log f$ . Os gráficos e seus respectivos diagramas de impedância encontram-se nas figuras III.43

a III.52. Nessas figuras não foi feita a correção pelo fator geométrico pois todas dizem respeito à mesma amostra.

A partir dos máximos dos gráficos de  $-Z'' \times \log f$  em cada temperatura foram calculados os valores de resistência e foi construído um gráfico de Arrhenius de resistividade para a relaxação AF, e calculada a energia de ativação. Podemos considerar que na determinação da resistividade não houve diferença entre os métodos pois as retas  $\log \rho \times T^{-1}$  são muito próximas e as energias de ativação são idênticas (fig. III.53a): os valores de energia de ativação obtidos pelos dois métodos de análise encontram-se na tabela III.16. Com os valores de máximo nos gráficos de  $M'' \times \log f$  foram determinadas as capacitâncias em cada temperatura de medida para a relaxação AF. A figura III.53 apresenta gráficos dos valores da resistividade em função do inverso da temperatura e dos valores da capacitância em função da temperatura, ambos obtidos pelos dois métodos de análise. Na determinação da capacitância por meio da separação dos semicírculos há uma variação muito grande dos valores. Entretanto, quando a capacitância é determinada por meio dos máximos de  $M'' \times \log f$ , podemos verificar que ela se mantém aproximadamente constante com o aumento da temperatura (fig. III.53b), sendo possível a determinação de um valor médio para a capacitância  $C = 3,26 \cdot 10^{-12}$  F.cm<sup>-1</sup>, e conseqüentemente a determinação da constante dielétrica média ( $\epsilon$ ) da zircônia-ítria  $\epsilon = 36,8$ .

Tab. III.16: Valores de energia de ativação térmica de condução elétrica obtidos pelos dois métodos de análise empregados.

Método de análise	$E_a$ (eV)
separação dos semicírculos	1,20
máximo de $-Z'' \times \log f$	1,20

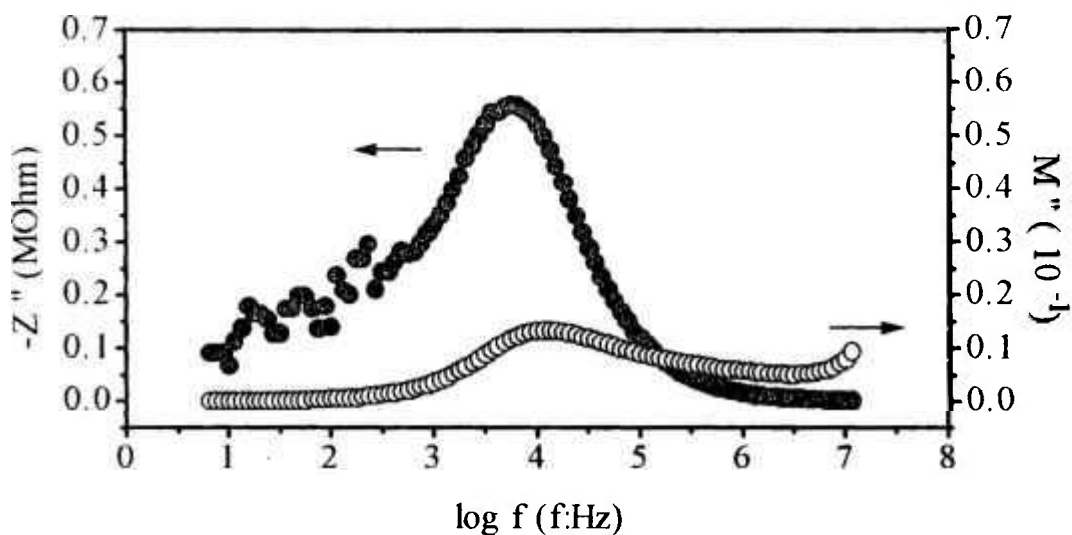


Fig. III.43a: Gráficos da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e da parte imaginária do módulo elétrico ( $M''$ ) em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de  $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  a  $328^\circ\text{C}$ .

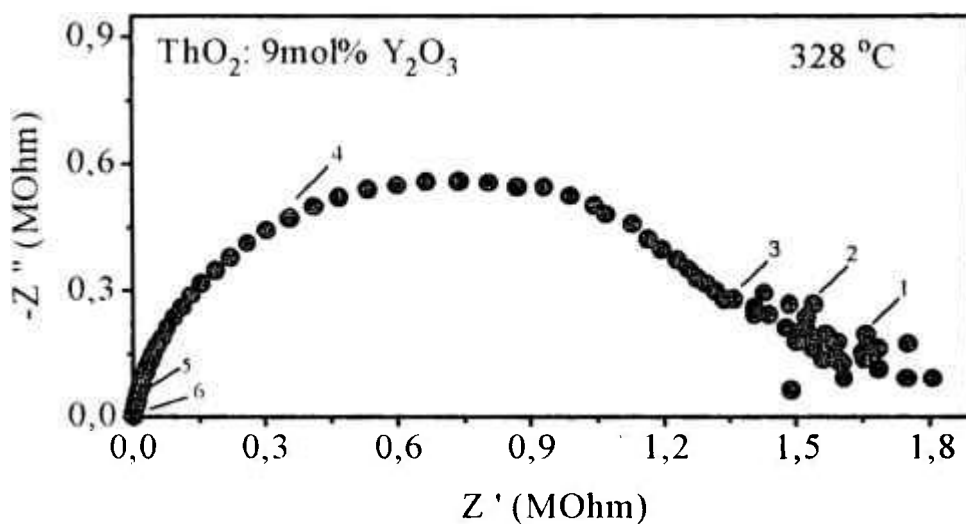


Fig. III.43b: Diagrama de impedância de cerâmica de  $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  medido ao ar a  $328^\circ\text{C}$ .

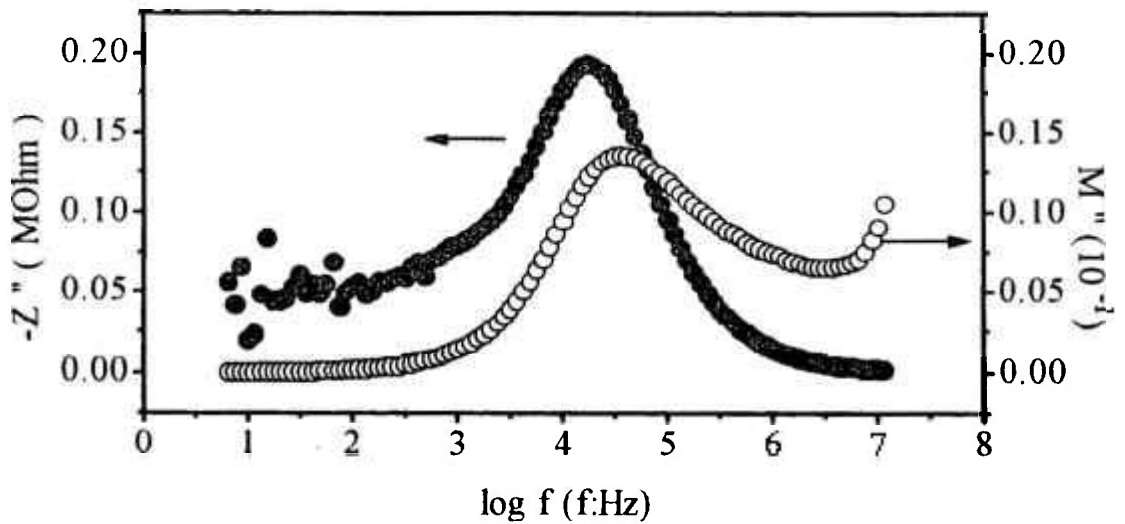


Fig. III.44a: Gráficos da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e da parte imaginária do módulo elétrico ( $M''$ ) em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de  $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$  a  $358 \text{ }^\circ\text{C}$ .

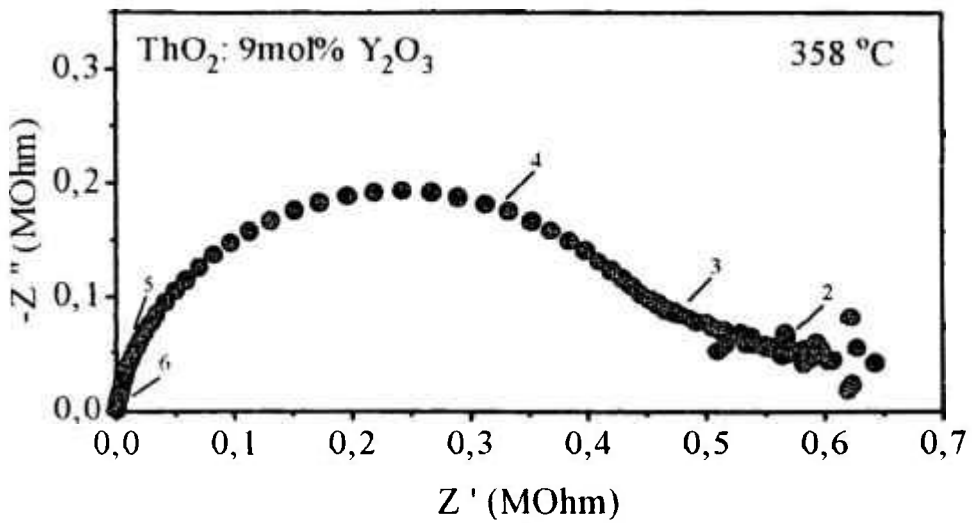


Fig. III.44b: Diagrama de impedância de cerâmica de  $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$  medido ao ar a  $358 \text{ }^\circ\text{C}$ .

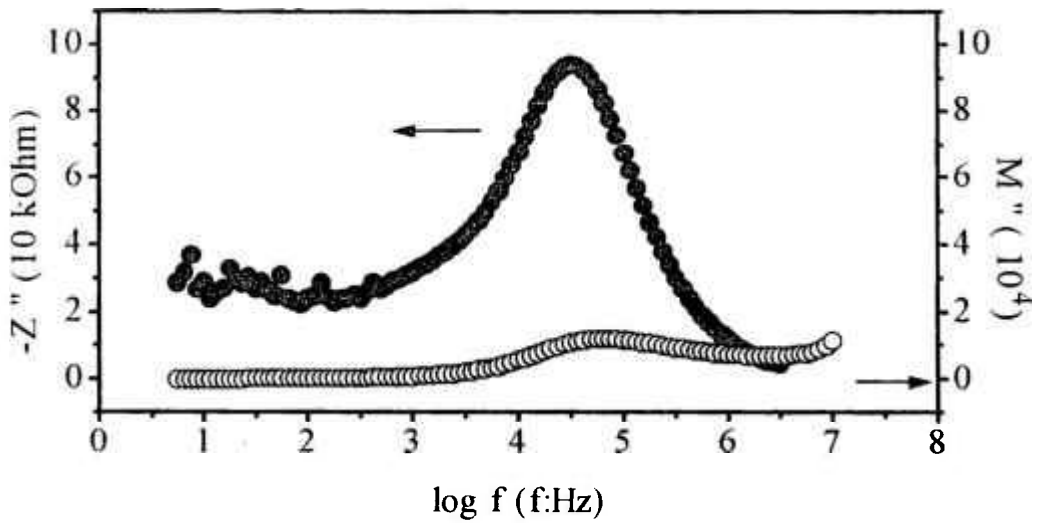


Fig. III.45a: Gráficos da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e da parte imaginária do módulo elétrico ( $M''$ ) em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de  $\text{ThO}_2$ : 9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $379^\circ\text{C}$ .

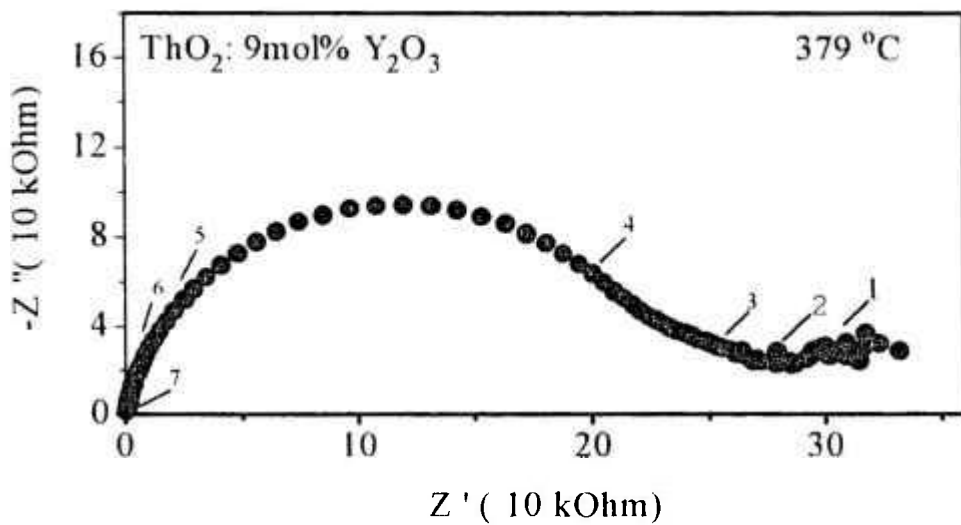


Fig. III.45b: Diagrama de impedância de cerâmica de  $\text{ThO}_2$ :9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  medido ao ar a  $379^\circ\text{C}$ .

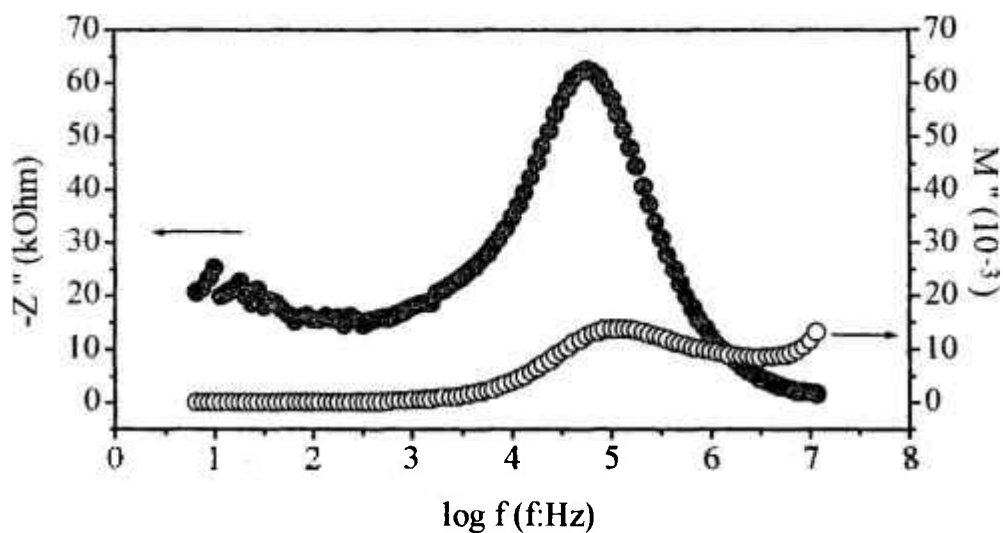


Fig. III.46a: Gráficos da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e da parte imaginária do módulo elétrico ( $M''$ ) em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de  $\text{ThO}_2$ : 9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $391^\circ\text{C}$ .

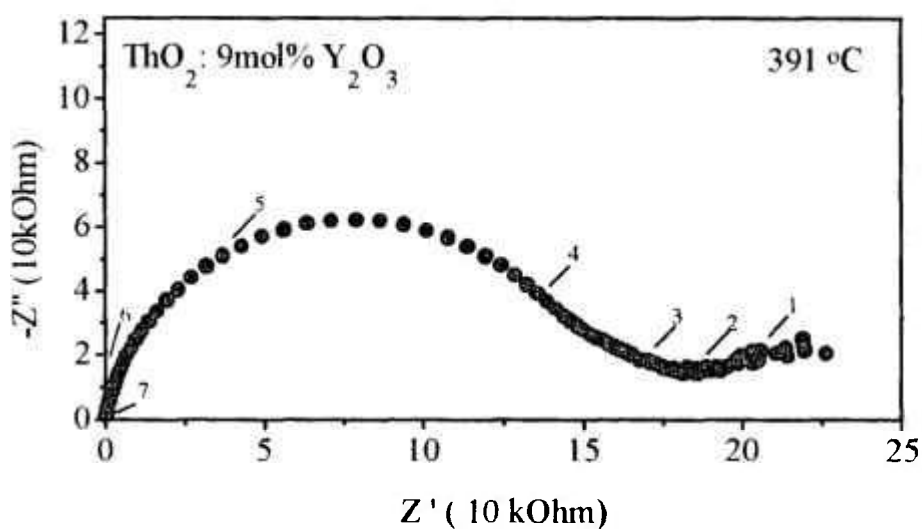


Fig. III.46b: Diagrama de impedância de cerâmica de  $\text{ThO}_2$ :9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  medido ao ar a  $391^\circ\text{C}$ .

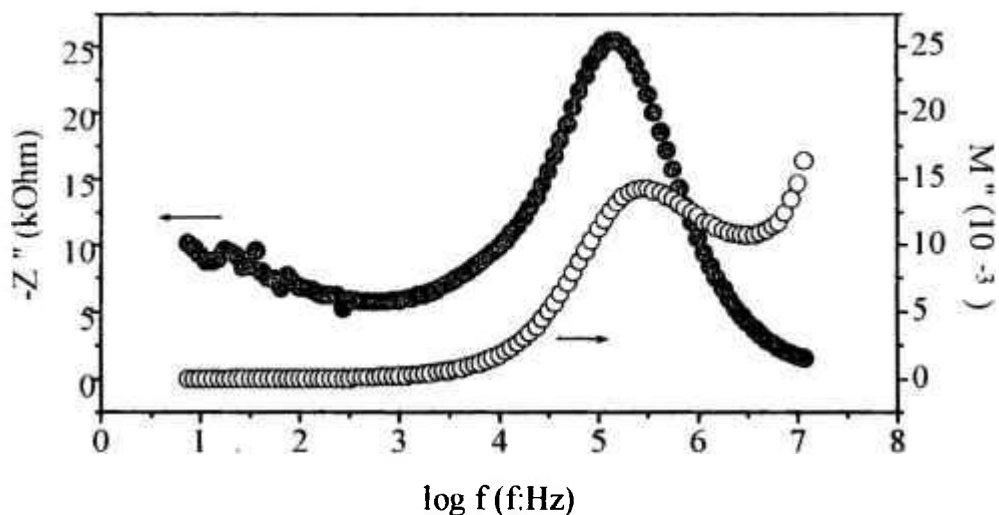


Fig. III.47a: Gráficos da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e da parte imaginária do módulo elétrico ( $M''$ ) em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de  $\text{ThO}_2$ : 9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $422^\circ\text{C}$ .

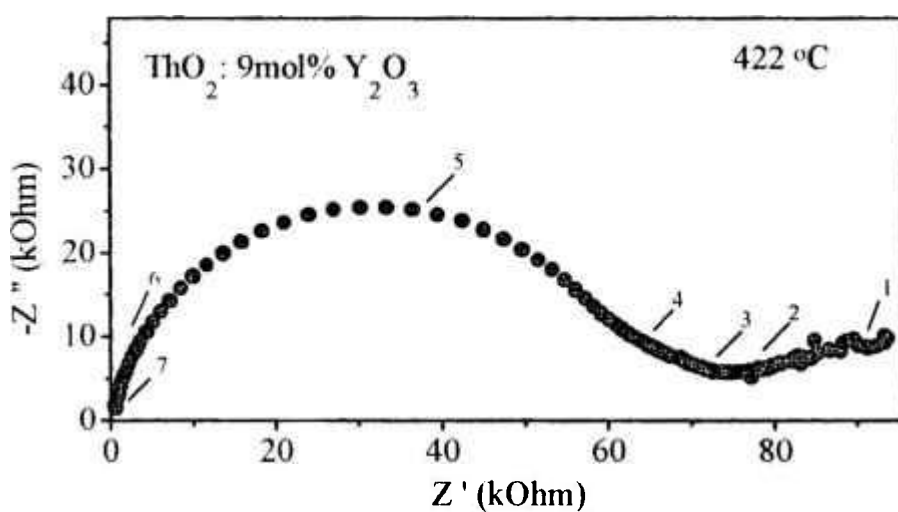


Fig. III.47b: Diagrama de impedância de cerâmica de  $\text{ThO}_2$ :9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  medido ao ar a  $422^\circ\text{C}$ .

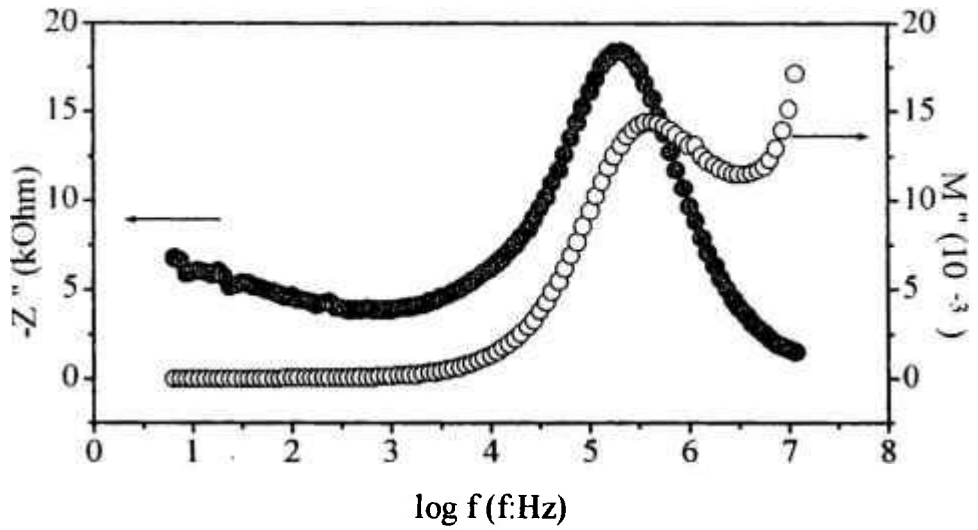


Fig. III.48a: Gráficos da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e da parte imaginária do módulo elétrico ( $M''$ ) em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de  $\text{ThO}_2$ : 9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $434^\circ\text{C}$ .

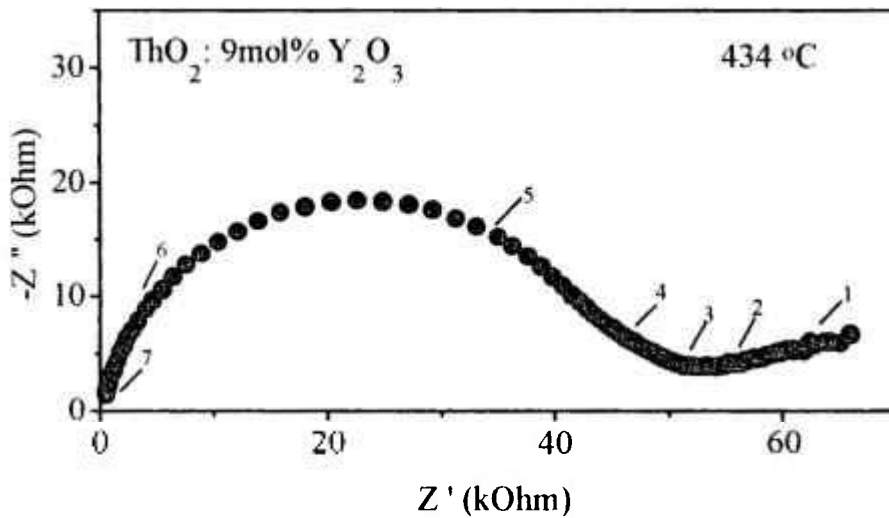


Fig. III.48b: Diagrama de impedância de cerâmica de  $\text{ThO}_2$ : 9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  medido ao ar a  $434^\circ\text{C}$ .

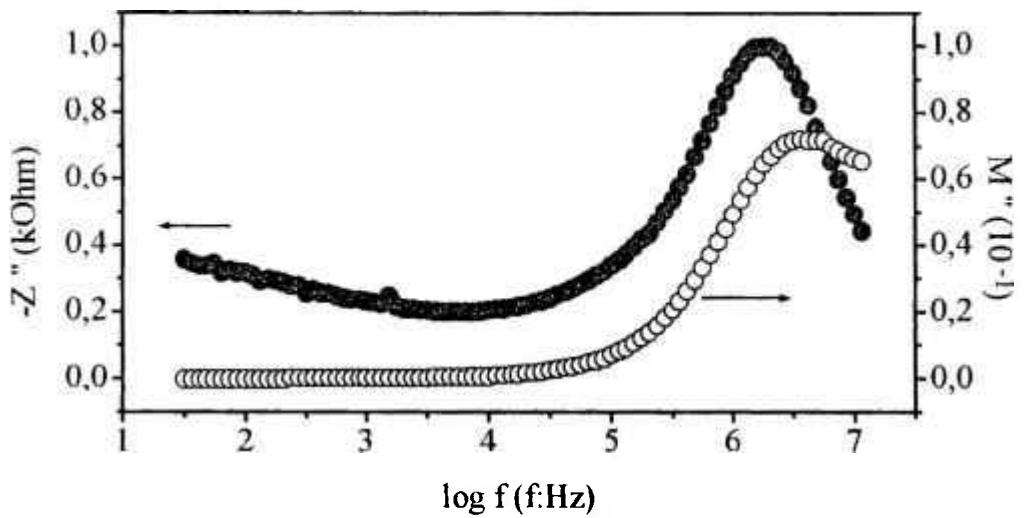


Fig. III.49a: Gráficos da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e da parte imaginária do módulo elétrico ( $M''$ ) em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de  $\text{ThO}_2$ : 9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $457^\circ\text{C}$ .

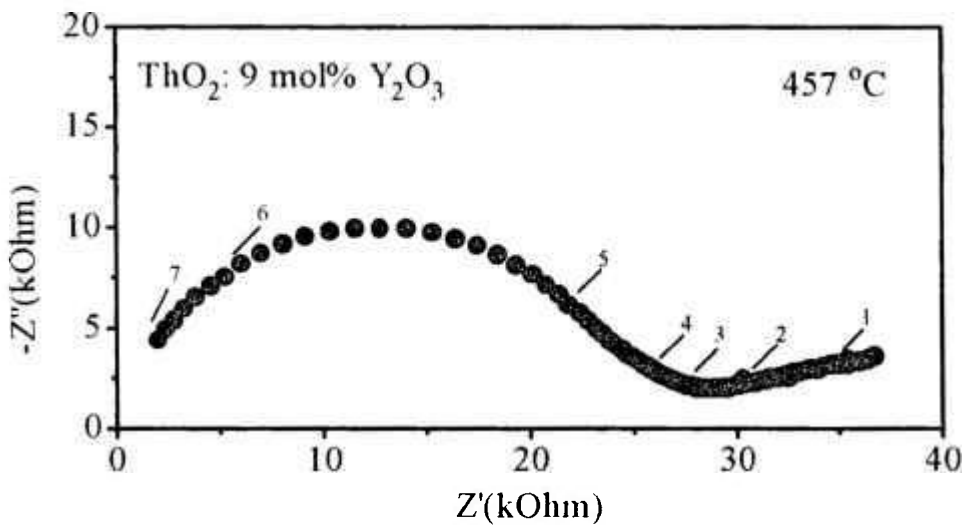


Fig. III.49b: Diagrama de impedância de cerâmica de  $\text{ThO}_2$ :9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  medido ao ar a  $457^\circ\text{C}$ .

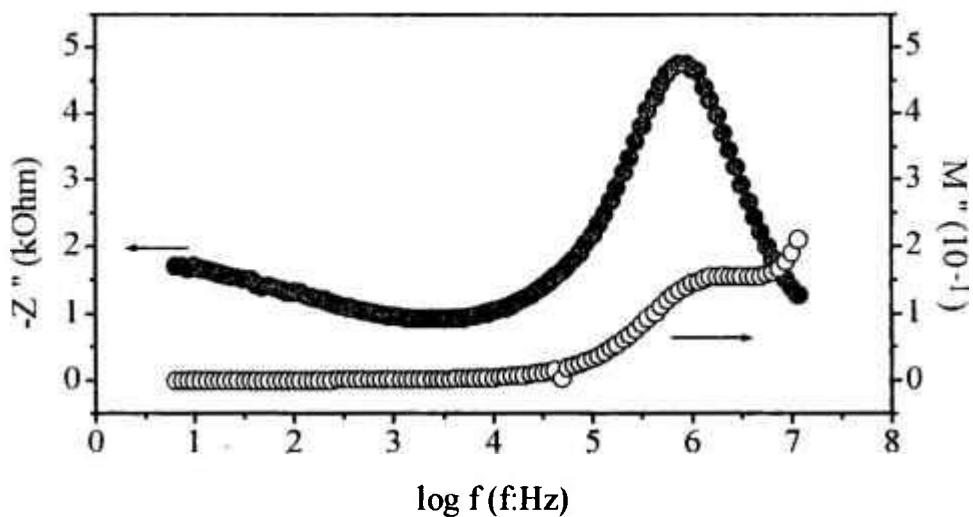


Fig. III.50a: Gráficos da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e da parte imaginária do módulo elétrico ( $M''$ ) em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de  $\text{ThO}_2$ : 9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $485^\circ\text{C}$ .

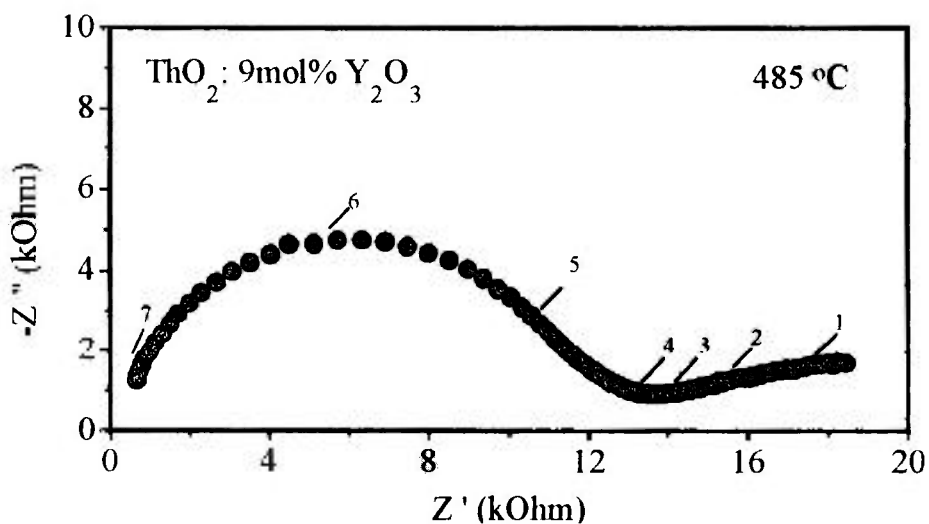


Fig. III.50b: Diagrama de impedância de cerâmica de  $\text{ThO}_2$ :9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  medido ao ar a  $485^\circ$ .

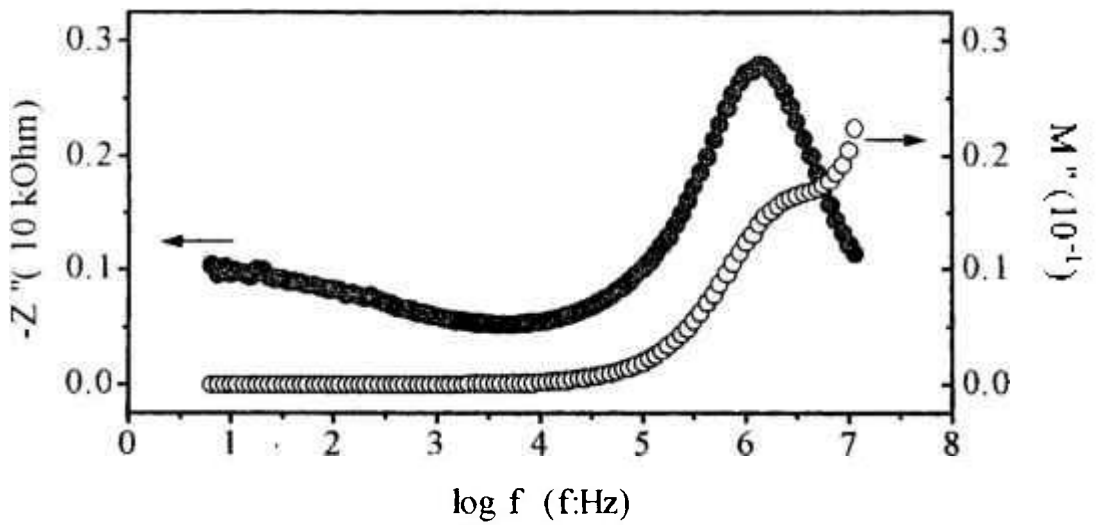


Fig. III.51a: Gráficos da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e da parte imaginária do módulo elétrico ( $M''$ ) em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de  $\text{ThO}_2$ : 9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $506^\circ\text{C}$ .

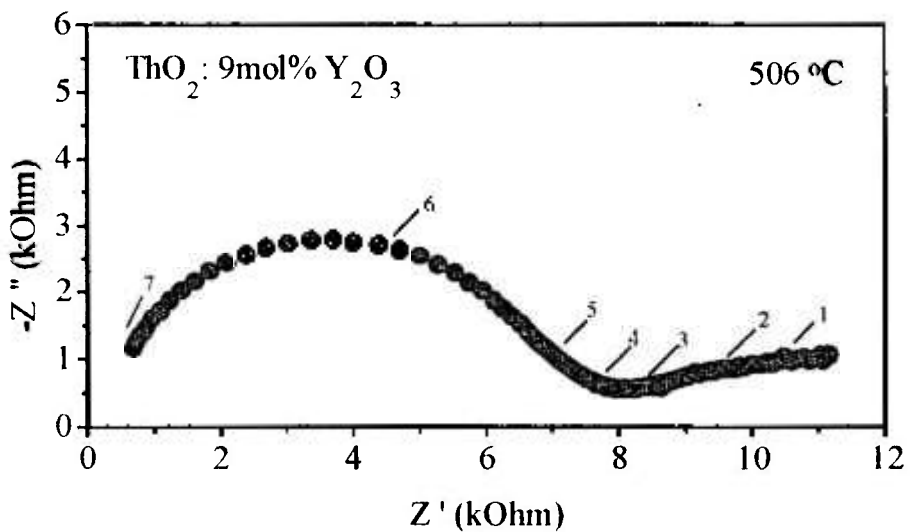


Fig. III.51b: Diagrama de impedância de cerâmica de  $\text{ThO}_2$ : 9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  medido ao ar a  $506^\circ\text{C}$ .

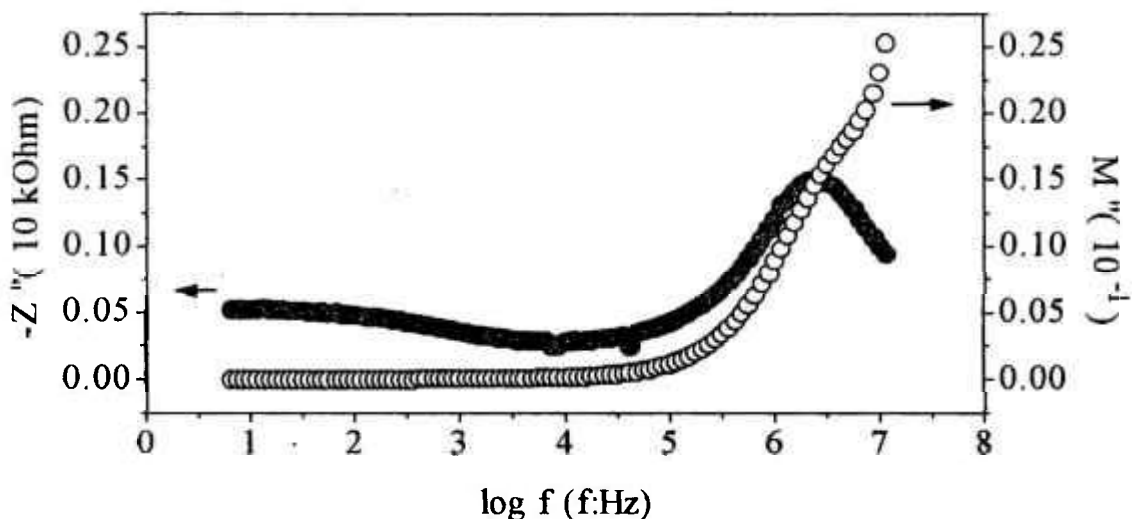


Fig. III.52a: Gráficos da parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ) e da parte imaginária do módulo elétrico ( $M''$ ) em função do logaritmo da frequência, para uma cerâmica de  $\text{ThO}_2$ : 9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $534^\circ\text{C}$ .

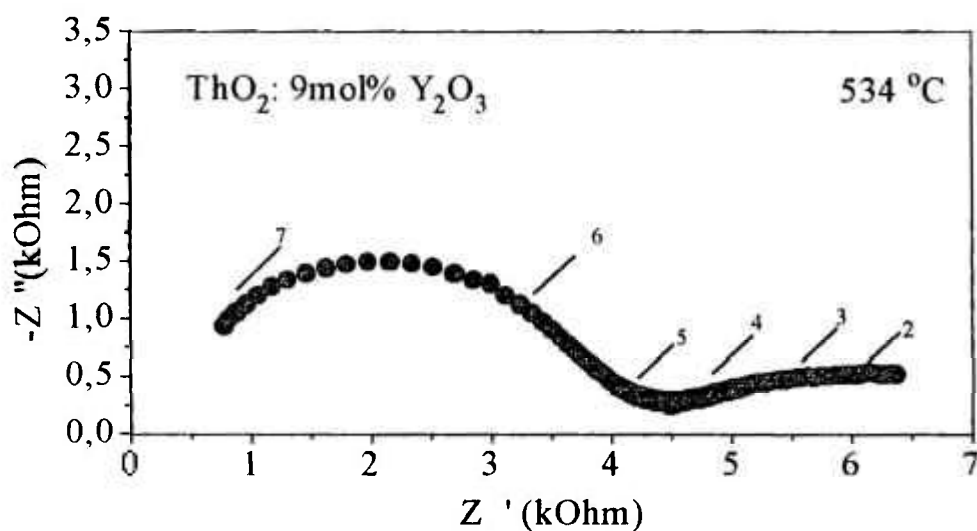


Fig. III.52b: Diagrama de impedância de cerâmica de  $\text{ThO}_2$ :9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  medido ao ar a  $534^\circ\text{C}$ .

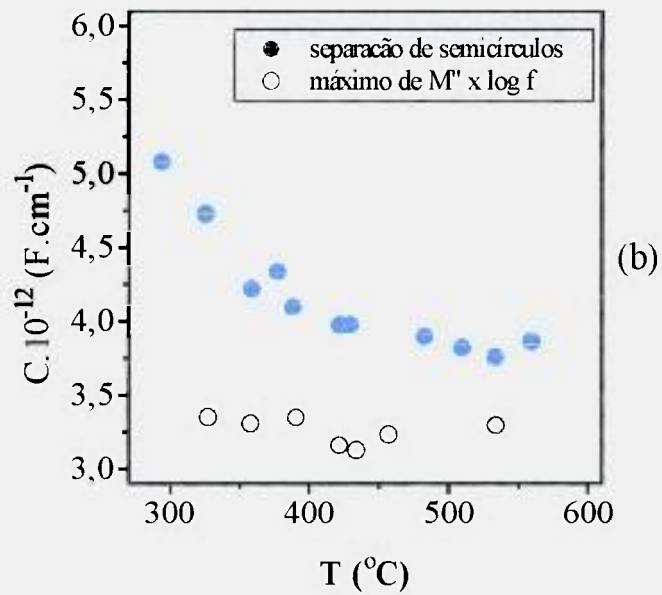
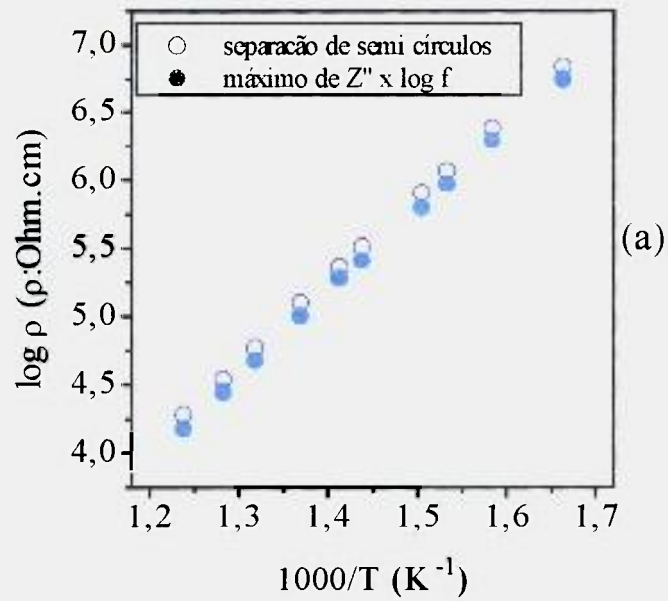


Fig. III.53: Gráficos de Arrhenius da resistividade (a) e capacitância específica em função da temperatura (b), para cerâmicas de  $ThO_2$ :9 mol%  $Y_2O_3$  por separação de semicírculos e pelos máximos das curvas de  $-Z'' \times \log f$  e de  $M'' \times \log f$

Na figura III.54, são apresentados alguns gráficos de Arrhenius da condutividade para diferentes eletrólitos sólidos. Nessa mesma figura foram colocados os pontos experimentais para o eletrólito de composição  $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  obtidos neste trabalho.

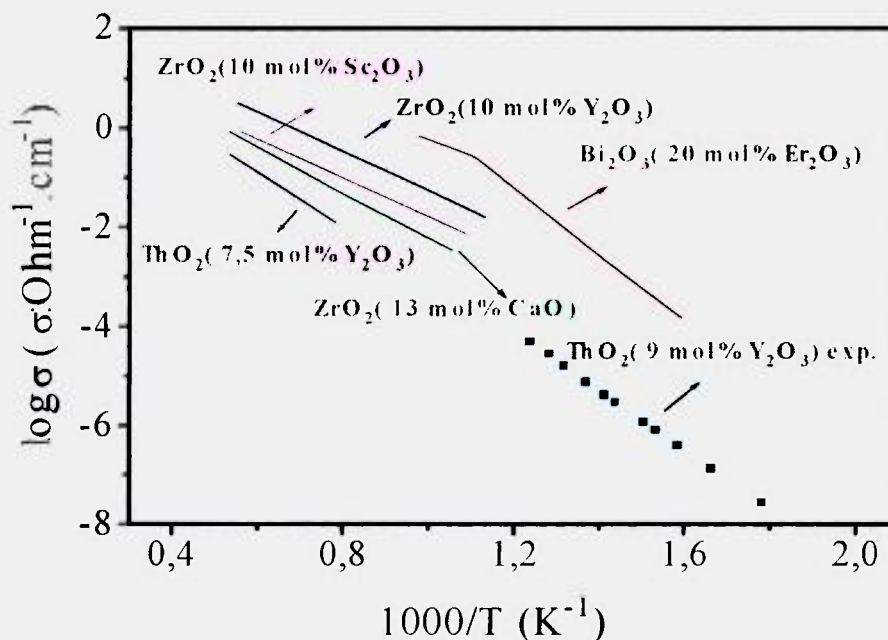


Fig III.54: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica obtidos em trabalhos com diferentes eletrólitos sólidos, incluindo os pontos experimentais de  $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ , obtidos neste trabalho[59].

Observando a figura III.54, pode-se verificar que a extrapolação dos resultados experimentais obtidos para o eletrólito com 9 mol% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  está em boa concordância com resultados obtidos para  $\text{ThO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$  em outro trabalho [59].

- ◆ Foi elaborado um roteiro experimental, baseado na técnica dos citratos, que permitiu a obtenção de eletrólitos sólidos cerâmicos de  $\text{ThO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$  sinterizáveis a temperaturas menores que as convencionais. Este resultado permite propor o uso desse eletrólito sólido em dispositivos sensores de oxigênio e na área de combustíveis nucleares.
- ◆ Foram obtidas cerâmicas densas de  $\text{ThO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$  com tamanho médio de grão submicrométrico e distribuição homogênea de grãos.
- ◆ Foi adaptado um modelo existente para zircônia- ítria, para explicar o comportamento do parâmetro de rede de soluções sólidas tória-ítria.
- ◆ Foi mostrado que para as mesmas condições de sinterização, quanto maior o teor de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  em cerâmicas de  $\text{ThO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ , maior é o tamanho médio de grão.
- ◆ A presença de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em cerâmicas de  $\text{ThO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$  diminui a condutividade elétrica para concentrações de 3 a 9 mol% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , e aumenta para a concentração de 12 mol % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . O efeito da adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é mais pronunciado no contorno do que no grão.
- ◆ Eletrólitos sólidos de  $\text{ThO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$  obtidos pela técnica dos citratos com e sem adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentaram condutividade elétrica aproximadamente uma ordem de grandeza maior que os obtidos por mistura de óxidos. Este resultado é uma confirmação da formação de solução sólida  $\text{ThO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$  das cerâmicas obtidas pela técnica química.
- ◆ O máximo da condutividade elétrica para eletrólitos de  $\text{ThO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$  sem adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ocorre em 9 mol % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , enquanto que com adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ocorre em 12 mol % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Este resultado é uma indicação da formação de uma segunda fase entre ítria e nióbia, resultando em menor quantidade de ítria em solução sólida com tória para cada composição, em comparação com cerâmicas sem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .
- ◆ A redução no valor da condutividade elétrica nas concentrações de 9 para 12 mol % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , sem alteração do fator de bloqueio provavelmente se deve à formação de uma fase com ordenamento de vacâncias, em analogia ao que ocorre em  $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ .

## *Referências Bibliográficas*

---

- [1] A. E. Bearnse, G. D. Calkins, J. W. Cleg, R. B. Filbert, "Thorium and rare earths from monazite", *Chemical Engineering Progress*, 6 (1954) 235.
- [2] Roy E. Albert, in *Thorium - Its Industrial Hygiene Aspects*, Academic Press, New York, 1966.
- [3] J. N. Pratt, "Applications of Solid Electrolytes in Thermodynamic Studies of Materials: A Review", *Met. Trans.* 21 (1990) 1223-1251.
- [4] E. Warburg, *Wiederman Ann. Phys.*, 21(1884) 622.
- [5] *Physics of Electrolytes*, vol 1, ed. J. Hladlik, Academic Press, New York, 1972.
- [6] C. B. Choudhary, H. S. Maiti, E. C. Subbarao, "Defect Structure and Transport Properties", in *Solid Electrolytes and their applications*, ed. E. C. Subbarao, Plenum Press, New York and London, 1980.
- [7] F. Sibieude, M. Foex, "Phases et transitions de phases a haute temperature observes dan les systemes  $\text{ThO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  (Ln = lanthanide et yttrium)", *J. Nucl. Mat.*, 56 (1975) 229.
- [8] E. C. Subbarao, P. H. Sutter, J. Hrizo, "Defect structure and electrical conductivity of  $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  solid solutions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 (1965)443.
- [9] *Nonstoichiometry, Diffusion, and Ionic Conductivity in Binary Metal Oxides*, ed. P. Kofstad, Wiley Interscience, New York, 1972.
- [10] E. C. Subbarao, T. V. Ramakrishnam, "Ionic Conductivity of Highly Defective Oxides", in *Fast Ion Transport in Solids*, ed. P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, North Holland, New York, Amsterdam, Oxford, 1979.

## *Referências Bibliográficas*

---

- [11] A. K. Mehrotra, H. S. Maiti, e E. C. Subbarao, "Electrical conductivity of pure and CaO-doped ThO<sub>2</sub> ceramics", *Mater. Res. Bull.*, 8 (1973) 899.
- [12] H. S. Maiti, E. C. Subbarao, "Electrical conduction in CaO doped-thoria electrolytes", *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 1713.
- [13] Y. Harada, Y. Baskin, H. J. Handwerk, "Calcination and sintering study of thoria", *J. Am. Ceram. Soc.* 253 (1962) 45.
- [14] E. C. Subbarao, P. H. Sutter, J. Hrizo, "Defect structure and electrical conductivity of ThO<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 (1965) 443.
- [15] I. Bransky, N. M. Tallan, "Electrical properties and defect structure of ThO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 (1970) 11.
- [16] R. C. Anderson in *High Temperature Oxides, Part II*, ed. A. M. Alper, Academic Press, New York, 1970.
- [17] P. Balakrishna, B. P. Varma, T. S. Krishnan, T. R. Mohan e P. Ramakrishnan, "Thorium oxide: calcination, compaction and sintering", *J. Nucl. Mat.*, 160 (1988) 88.
- [18] S. M. Lang, F. P. Knudsen, "Some physical properties of high-density thorium dioxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 39 (1956) 415.
- [19] C. E. Curtis, J. R. Johnson, "Properties of thorium oxide ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 40 (1957) 63.
- [20] G. P. Halbfinger, M. Kolodney, "Activated sintering of ThO<sub>2</sub> and ThO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with NiO", *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 (1972) 519.

## *Referências Bibliográficas*

---

- [21] M. Hartmanová, V. Sály, F. Hanic, M. Pisarcik, H. Ullmann, "Microstructure and physical properties of transparent thoria-yttria ceramics", *J. Mat. Sci.*, 26 (1991) 4313.
- [22] F. A. Kröger e H. J. Vink, in *Solid State Physics*, v. 3, ed. F. Seitz e D. Turnbull, Academic Press, New York, 1956.
- [23] T. H. Etsell, S. N. Flengas, "The electrical properties of solid oxide electrolytes", *Chem. Rev.*, 70 (1970)339.
- [24] P. H. Bottelberghs in *Solid Electrolytes, General Principles, Characterization, Materials, Applications*, ed. P. Hagenmuller e W. van Gool, Academic Press, New York, 1978.
- [25] *Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems*, ed. J. R. McDonald, Wiley Interscience, New York, 1987.
- [26] J. E. Bauerle, "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method", *J. Phys. Chem. Sol.*, 30 (1969) 2657.
- [27] E. Schouler, "Étude de cellules a oxyde electrolyte solide par la méthode des impédances complexes - applications a la mesure precise de la conductivité et l'étude de la reaction d'électrode a oxygene", INPG, Grenoble, França, tese de doutoramento (1979).
- [28] M. Kleitz, C. Pescher, L. Dessemond, in *Zirconia V: Science and Technology of Zirconia*, eds. S. P. S. Badwal, M. J. Bannister and R. H. J. Hannink. Technomic Publishing Co., Lancaster, 1992, pp. 593.

## Referências Bibliográficas

---

- [29] L. M. Gan, L. H. Zhang, H. S. O. Chan, C. H. Chew, B. H. Loo, "A novel method for the synthesis of perovskite-type mixed metal oxides by the inverse microemulsion technique", *J. Mat. Sci.*, 31 (1996) 1071.
- [30] L. Dessemond, R. Muccillo, M. Hénault, M. Kleitz, "Electric conduction-blocking effects of voids and second phases in stabilized zirconia", *Appl. Phys.* A57, (1993) 57.
- [31] J. A. Varela, E. Longo, in apostila de curso "Síntese de pós cerâmicos por soluções químicas", realizado durante 36° Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, Caxambu, 1992
- [32] M. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and coating method using the same to form a capacitor", U. S. Patent n° 3.330.697, (1967).
- [33] S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schultze e L. E. Cross, "Dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (1984) 311.
- [34] H. U. Anderson, M. J. Pennell, J. P. Guha, in *Advances in Ceramics*, vol. 21, The American Ceramic Society, 1987.
- [35] D. Gouvea, J. A. Varela, E. Longo, M. Onillon, "Influência do processamento na preparação de óxidos através do método de solução orgânica de citratos", 35° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Belo Horizonte, M.G., vol 1 (1991) p. 233.
- [36] J. C. Carvalho, M. A. Zaghete, J. A. Varela, E. Longo, "Síntese do  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  por solução orgânica de citratos", 35° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Belo Horizonte, M.G., vol 1 (1991) p. 144.

## Referências Bibliográficas

---

- [37] M. A. L. Nobre, D. Gouvea, M. C. Steil, S. A. Pianaro, E. Longo, J. A. Varela, "Citratos como precursores de varistores", 35° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Belo Horizonte, M.G., vol 1 (1991) p. 24.
- [38] J. C. Carvalho, J. A. Varela, M. A. Zaghete, E. Longo, "Efeito da sementação na preparação da fase  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ", 36° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambu, M.G., vol 1 (1992) 157.
- [39] C. A. Paskocimas, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, "Obtenção de zircônia estabilizada com MgO e dopada com óxido de ferro pelo processo Pechini", 36 ° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambu, M.G., vol 1 (1992) 226.
- [40] M. A. Zagute, C. O. P. Santos, J. A. Varela, E. Longo, Y. P. Mascarenhas, "Phase characterization of lead zirconate titanate obtained from organic solutions of citrates", J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 2088.
- [41] A. C. Antunes, A. Cerri, A. Reane, E. Longo, J. A. Varela, "Sensores à base de ZnO dopados com óxido de ferro", 37° Congresso Brasileiro de Cerâmica, (1993) 383.
- [42] R. F. Jardim, L. Ben-Dor, D. Stroud, M. B. Maple, "Granular behavior in polycrystalline  $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_{4-y}$  compounds", Phys. Rev. B, 50 (1994) 10080.
- [43] P. A. Suzuki, R. F. Jardim, S. Gama, "On the formation kinetics of polycrystalline  $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  obtained from a sol-gel precursor", J. Appl. Phys., 76 (1994) 6585.
- [44] A. A. Cavalheiro, M. A. Zaghete, J. A. Varela, E. Longo, "Síntese de PMN via combinação dos métodos Pechini e coprecipitação de oxalatos", XI CBECIMAT, Águas de São Pedro, S.P., (1994) p. 857.

## Referências Bibliográficas

---

- [45] J. C. Carvalho, M. A. Zaghete, C. O. Paiva Santos, J. A. Varela, L. Perazolli, W. C. Las, M. Cilense, "Estudo de dopantes e sementes com estrutura perovskita na formação de fases, microestrutura e propriedades elétricas da cerâmica  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN)", XI CBECIMAT, Águas de São Pedro, S.P., (1994) p. 861.
- [46] R. Muccillo, N. H. Saito, E. N. S. Muccillo, "Properties of zirconia-magnesia solid electrolytes prepared by the citrate method", *Mat. Letters* 25 (1995) 165-169.
- [47] Y. V. França, R. Muccillo, "Espectroscopia de impedância de cerâmicas de zircônia estabilizada com lantânia", 39 ° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, S. P., (1995).
- [48] I. C. Cosentino, R. Muccillo, "Propriedades de cerâmicas de tória-ítria preparadas pelo método dos citratos", 40° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Crisciúma, SC, 1996.
- [49] F. Fonseca, R. Muccillo, "Properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Ag superconductors prepared by the citrate method", *Physica C*, 267 (1996) 87-92.
- [50] P. A. Lessing, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, "Mixed cation oxide powders via polymeric precursors", 68 (1989) 1002.
- [51] M. C. Steil, "Apport de la spectroscopie d'impédance à l'étude des propriétés électriques des matériaux hétérogènes: céramiques à base de zircon cubique", LEPMI, França, Tese de Doutorado (1996).
- [52] L. Dessemond, "Spectroscopie d'Impedance des Fissures dans la Zircon Cubique", L.I.E.S.G., Grenoble, França, Tese de Doutorado (1992).

## *Referências Bibliográficas*

---

- [53] R. P. Ingel, D. Lewis III, "Lattice parameters and density for  $Y_2O_3$  - stabilized  $ZrO_2$ ", J. Am. Ceram. Soc., 69 (1986) 325.
- [54] I. Barbariol, L. K. Podda, S. Raitti, "Impedance spectroscopy in the electrical conductivity determination of the fcc-phase in the system  $CeO_2$ - $ZrO_2$  - $Y_2O_3$ ", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 33 (1994) 29.
- [55] A. El Barhmi, E. Schouler, A. Hammou, M. Kleitz, Solid State Ionics, 28 (1983) 493.
- [56] E. N. S. Muccillo, "Espectroscopia de Impedância e Atrito Interno de Eletrólitos Sólidos de  $ZrO_2$ :  $MgO$ ", IPEN-USP, São Paulo, Tese de Doutorado (1993).
- [57] E. N. S. Muccillo, M. Kleitz, "Impedance spectroscopy of Mg-Partially stabilized zirconia and cubic phase decomposition", J. Eur. Ceram. Soc., 16 (1996) 453.
- [58] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West, "Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy", Advanced Ceramics, 2 (1990) 132.
- [59] "Electrochemistry of Solids, An Introduction", H. Rickert, Inorganic Chemistry Concepts, vol. 7, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, NewYork, 1982.