



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE  
CÉRIA COM DUPLA DOPAGEM

SANDRA KIYOKO TADOKORO

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

Orientadora:  
Dra. Eliana N. S. Muccillo

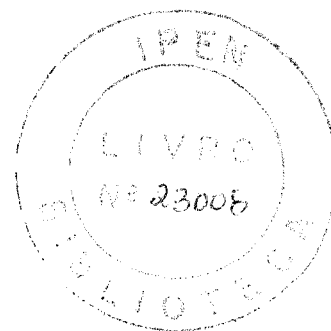
São Paulo  
2004

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Obtenção e Caracterização de Cerâmicas de Céria com  
Dupla Dopagem**

**Sandra Kiyoko Tadokoro**



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

Orientadora: Dr<sup>a</sup> Eliana N. S. Muccillo

Agência Financiadora: FAPESP

São Paulo

2004

*Aos meus pais,  
Áurea e Mário*

## Agradecimentos

*Gostaria de agradecer.....*

*à Dra. Eliana pelo carinho e atenção em todos esses anos, e pela orientação deste trabalho,*

*ao Dr. Reginaldo Muccillo pela sua confiança no meu trabalho e proveitosas discussões,*

*à FAPESP pela bolsa concedida,*

*ao IPEN pela oportunidade de realizar este trabalho,*

*ao Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais, em especial ao pessoal do prédio 4, pela acolhida e análises realizadas,*

*ao Laboratório de Espectroscopia Molecular - IQ USP, pelas análises e momentos de descontração,*

*ao Centro de Tecnologia da Marinha - CTMSP, pelas análises realizadas,*

*à Dra. Dalva Lúcia pela sua amizade, carinho e importantes ensinamentos passados,*

*ao Dr. Márcio Morelli pelas sugestões feitas,*

*ao Dr. Samuel Toffoli pela sua amizade e sugestões realizadas ao longo deste trabalho,*

*à Dra. Emília Seo pelo seu carinho e valiosas sugestões,*

*ao Dr. Douglas Gouvêa pela sua amizade e análises realizadas,*

*ao Dr. Fábio Fonseca pelo carinho e proveitosas conversas,*

*à Dra. Ana Helena Bressiani, pelas valiosas discussões e utilização do laboratório de ceramografia,*

*à Dra. Márcia Temperini pela "livre" circulação no laboratório de Espectroscopia Molecular - Instituto de Química da USP,*

*à Dra. Ivana Cosentino pelas análises feitas e amizade,*

*à Dra. Elizabeth Pessine e ao Dr. Antônio Coelho pelas valiosas discussões e sugestões feitas,*

*à Lia Sarita Montagna pelas imagens em microscópio eletrônico de varredura e análises por EDS,*

*ao Ricardinho da Química, pelas análises Raman, dicas, mas principalmente pela sua amizade e carinho,*

*às amigas Juliana, Renata, Érica, Carol, Cristiane, Mayra, Deiby, Taty e Amanda pelas dicas, discussões e também "hora do café", baladas, e é claro, pelo carinho e amizade, aos amigos Daniel, Fernando, Edu Caetano, Markito, Matheus e Joel pelas conversas e ajuda sempre quando precisei,*

*aos amigos Yone, Rosinha, Vanderley, Cebola, Cebolinha, Rene e Glausson pelas análises e ajuda sempre que necessária,*

*aos técnicos e amigos do CCTM, que contribuíram de alguma forma com o desenvolvimento deste trabalho,*

*aos amigos do LEM -IQ USP e da Poli-Materiais - USP, pelo incentivo e carinho, e não poderia de deixar de agradecer à galerinha da "Kombi", pelos momentos de descontração e cultural!*

*..... à todos vocês, do fundo do meu coração, o meu muito obrigado!*

*Gostaria de agradecer em especial aos meus queridos pais, Áurea e Mário, que me apoiaram durante toda a minha vida e em especial nesses últimos anos, o meu mais profundo obrigado!*

*Experiência não é o que acontece com o ser humano*

*é o que o ser humano faz com o que lhe acontece*

*Aldous Hu*

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-0000

# **Obtenção e Caracterização de Cerâmicas de Céria com Dupla Dopagem**

**Sandra Kiyoko Tadokoro**

A influência da técnica de síntese em soluções sólidas de céria-8% mol ítria foi estudada visando obter alta sinterabilidade e homogeneidade química. Foram avaliadas as técnicas da co-precipitação e sol-gel inorgânica, e a primeira forneceu os resultados mais satisfatórios. Foram, em seguida, preparadas soluções sólidas de céria com dupla dopagem (Y,Pr; Y,Tb e Y,Dy), com o objetivo de verificar o efeito do co-dopante na microestrutura e na condutividade elétrica do material sinterizado. As principais técnicas de caracterização utilizadas foram a difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura acoplada com análise de energia dispersiva e medida da condutividade elétrica por espectroscopia de impedância. Os resultados obtidos mostraram que pode ocorrer segregação do ítrio e que esta não é uniforme em todo o volume das amostras. A co-dopagem com praseodímio, quando realizada por método de solução, não exerce influência significativa nas características elétricas do material sinterizado, apesar de ocorrer a formação da solução sólida céria-praseodímia. Analogamente, o térbio como co-dopante exerce influência desprezível na condutividade elétrica da céria-ítria. No estudo da co-dopagem com disprósia, o principal objetivo foi verificar a validade do modelo que propõe um índice efetivo como parâmetro para otimização da condutividade elétrica em soluções sólidas com estrutura fluorita. Os resultados obtidos mostraram que a validade deste modelo é limitada, apesar da alta condutividade elétrica atingida pelas amostras de céria-ítria-disprósia.

# Preparation and Characterization of Co-Doped Ceria Ceramics

**Sandra Kiyoko Tadokoro**

The influence of the synthesis technique on sinterability and chemical homogeneity of ceria-8 mol% yttria solid solutions was systematically studied. Results on physical properties of powder and sintered specimens prepared by the coprecipitation or inorganic sol-gel techniques, evidenced that better results were obtained for solid solutions prepared by the coprecipitation of cations. The effect produced by co-dopants (Y,Pr; Y,Tb and Y,Dy) on microstructure and electrical conductivity of sintered specimens was also verified. The main characterization techniques used for this purpose were: X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy coupled to energy dispersive analysis, and impedance spectroscopy. Yttrium segregation was observed to occur on sintered specimens. The co-doping with Pr or Tb did not improve the electrical conductivity of the ceria-yttria solid solution. To obtain an improved electrical conductivity in ceria-yttria ceramics, the effective index model was applied using  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  as co-dopant. Sintered specimens with high densification, high chemical homogeneity and relatively high electrical conductivity were obtained. However, impedance spectroscopy results did not confirm the validity of that model in this case.

## Índice

Índice .....	i
Lista de Figuras .....	iii
Lista de Tabelas .....	xi
Capítulo 1: Introdução .....	1
Capítulo 2: Fundamentos Teóricos .....	5
I. Estrutura Cristalina .....	5
II. Solução Sólida $\text{CeO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3$ .....	9
III. Condutividade Elétrica .....	12
IV. Técnicas de Síntese .....	16
Capítulo 3: Revisão Bibliográfica .....	19
I. Rotas de Síntese .....	19
A. Co-precipitação dos Oxalatos .....	19
B. Co-precipitação dos Hidróxidos .....	23
C. Técnica Sol-gel Inorgânica .....	24
II. Dupla Dopagem - Pr/Tb .....	26
III. Índice Efetivo .....	31
Capítulo 4: Materiais e Métodos .....	35
I. Precursores .....	35
II. Técnicas de Síntese .....	36
III. Técnicas de Caracterização .....	41
Capítulo 5: Resultados e Discussão .....	48
I. $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ .....	48
A. Aspectos Gerais .....	48
B. Caracterização .....	49

II. $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ .....	81
A. Aspectos Gerais .....	81
B. Caracterização .....	82
III. $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15-x}\text{Tb}_x\text{O}_{2-\delta}$ .....	114
A. Aspectos Gerais .....	114
B. Caracterização .....	115
IV. $\text{Ce}_{1-x}(\text{Y}_{0,5}\text{Dy}_{0,5})_x\text{O}_{2-\delta}$ .....	127
A. Aspectos Gerais .....	127
B. Caracterização .....	128
 Capítulo 6: Conclusões .....	 145
 Anexo I: Notação de Kröger e Vink .....	 146
 Anexo II: Espectroscopia Raman : Análise por Grupo Fator .....	 148
 Anexo III: Espectroscopia de Impedância .....	 155
 Referências Bibliográficas .....	 159

## Lista de Figuras

- Figura 1: Gráficos de Arrhenius da condutividade iônica do óxido de cério dopado com óxidos de terras raras: (○)  $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,2}$ ; (Δ)  $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{GdO}_{1,5})_{0,2}$ ; (▽)  $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{YO}_{1,5})_{0,2}$ ; (□)  $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{CaO})_{0,2}$ , (■)  $\text{CeO}_2$ ; (●)  $(\text{ZrO}_2)_{0,85}(\text{YO}_{1,5})_{0,15}$  <sup>[5]</sup>. ..... 2
- Figura 2: Representação esquemática da estrutura cristalina cúbica tipo fluorita do  $\text{CeO}_2$ . Os átomos de cério são representados pelos símbolos cheios, e os de oxigênio, pelos símbolos vazios <sup>[8]</sup>. ..... 6
- Figura 3: Representação esquemática da estrutura cristalina da  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Os átomos de ítrio são representados pelos símbolos cheios, e os de oxigênio, pelos símbolos vazios <sup>[8]</sup>. ..... 8
- Figura 4: Representação esquemática da estrutura cristalina da  $\text{CeO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ , com a criação de uma vacância de oxigênio. .... 10
- Figura 5: Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema  $\text{CeO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3$  <sup>[15]</sup>. Na figura "ss" refere-se à solução sólida. .... 11
- Figura 6: Isotermas da condutividade de algumas soluções sólidas de céria à temperatura próxima de 200 °C <sup>[18]</sup>. .... 14
- Figura 7: Curvas da condutividade total em função da pressão parcial de  $\text{O}_2$  <sup>[6]</sup>. .... 27
- Figura 8: Diagramas de blocos das metodologias utilizadas para as sínteses de céria-ítria. Co-precipitação à esquerda, sol-gel à direita. .... 38
- Figura 9: Diagramas de blocos das metodologias de síntese das cerâmicas co-dopadas. Co-precipitação (esquerda) e mistura (direita). Na figura da co-precipitação (à esquerda),  $M' = \text{Pr}$  ou  $\text{Dy}$ ,  $M = \text{Pr}$  ou  $\text{Tb}$  ou  $\text{Dy}$ . .... 40

Figura 10: Esquema de um difratograma de raios X (modo "step scan") para cálculo do tamanho médio de cristalito. ....	42
Figura 11: Esquema das superfícies observadas em microscópio eletrônico de varredura. Na figura, A = superfície de fratura polida, B = área de superfície do compacto. ....	46
Figura 12: Difratogramas de raios X das amostras secas produzidas pelas rotas CP-ox, CP-hd e SG. ....	49
Figura 13: Curvas TG/DTA para a amostra preparada pela rota CP-ox. ....	50
Figura 14: Curvas TG/DTA para a amostra preparada pela rota CP-hd. ....	52
Figura 15: Curvas TG/DTA para a amostra preparada pela rota SG. ....	55
Figura 16: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos materiais produzidos pelas rotas a) CP-ox (oxalatos), b) CP-hd (hidróxidos) e c) SG. Pós calcinados. Aumento de 2000 x. ....	59
Figura 17: Difratogramas de raios X das amostras calcinadas. ....	61
Figura 18: Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas. ....	63
Figura 19: Espectros Raman das amostras: CP-ox, CP-hd e SG. ....	64
Figura 20: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura das amostras produzidas por diferentes rotas e sinterizadas a 1500 °C por 4 h. ....	67
Figura 21: Diagramas de impedância para amostras sinterizadas a 1500 °C por 4 h. $T_{medida} = 260$ °C. Os números localizados acima dos diagramas representam o logaritmo decimal da frequência, em Hz. ....	68
Figura 22: Diagramas de impedância da região de altas frequências para as amostras preparadas por diferentes agentes precipitantes e sinterizadas nas mesmas condições. $T_{medida} = 260$ °C. ....	69

Figura 23: Diagramas de impedância para as amostras preparadas pela rota CP-ox (23a) e CP-hd (23b) e ampliação da região de altas frequências (23c), partindo de precursores com diferentes purezas. $T_{medida} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....	71
Figura 24: Variação do logaritmo da frequência de relaxação com a temperatura de medida das amostras preparadas pelas rotas CP-ox e CP-hd com diferentes teores de pureza. ....	72
Figura 25: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica para as amostras preparadas pelas rotas CP-ox e CP-hd, onde g refere-se ao componente intragranular e ig, ao componente intergranular. ....	73
Figura 26: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das superfícies de fratura polidas e atacadas termicamente das amostras $\text{CeO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ : CP-ox e CP-hd. ....	76
Figura 27: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica para as amostras sinterizadas a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h. Os símbolos ●, ▲ e ✱ referem-se ao componente intragranular e os símbolos Δ, ○, × e +, ao componente intergranular. ....	78
Figura 28: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do componente intergranular das amostras de céria-íttria. Os símbolos Δ e +, referem-se à rota dos oxalatos e ○ e × a rota dos hidróxidos. ....	79
Figura 29: Difrátogramas de raios X dos pós secos das amostras com $x=0,02$ -MP, $x=0,02$ -CP e padrão. ....	82
Figura 30: Curvas TG para as amostras padrão, $x=0,02$ -MP e $x=0,02$ -CP. ....	83
Figura 31: Curvas DTA para as amostras padrão, $x=0,02$ -MP e $x=0,02$ -CP. ....	84
Figura 32: Difrátogramas de raios X das amostras sinterizadas de $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,13}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$ preparadas por co-precipitação e mistura; e para amostra padrão. ....	85

Figura 33: À esquerda espectros de EDS das diferentes regiões da amostra padrão: superfície interna, bem como os valores em % atômica dos elementos encontrados; à direita micrografia representativa obtida em microscópio eletrônico de varredura de uma das regiões observadas. ....	88
Figura 34: À esquerda espectros de EDS das diferentes regiões da amostra padrão: superfície externa, bem como os valores em % atômica dos elementos encontrados; à direita micrografia representativa obtida em microscópio eletrônico de varredura de uma das regiões observadas. ....	89
Figura 35: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da superfície interna de fratura, polida e atacada termicamente. ....	90
Figura 36: Espectros de EDS das amostras $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2-\delta}$ preparadas por co-precipitação e mistura (acima e abaixo, respectivamente), e os valores em % atômica dos elementos encontrados. ....	92
Figura 37: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura ressaltando as regiões da amostra preparada por mistura, analisadas por EDS. ....	93
Figura 38: Espectro de EDS da amostra $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2-\delta}$ preparada por mistura e valores em % atômica dos elementos encontrados. ....	94
Figura 39: Imagens obtidas em microscópio óptico das amostras $x=0,02$ . Amostras MP à esquerda e CP à direita. Amostras secas (acima) e pastilhas sinterizadas (abaixo). ....	95
Figura 40: Espectros Raman das amostras contendo $x=0,02$ . ....	96
Figura 41: Espectro Raman da amostra contendo $x=0,06$ preparada pela técnica da co-precipitação. ....	97

Figura 42: Diagramas de impedância para as amostras de céria-íttria (padrão) e céria-íttria-praseodímia ( $x=0,02$ ), preparadas pelas rotas MP e CP. $T_{medida} = 262\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....	98
Figura 43: Diagramas de impedância da região de altas frequências para as amostras padrão e $x=0,02$ -CP, e diagrama de impedância para amostra $x=0,02$ -MP. $T_{medida} = 262\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....	99
Figura 44: Diagramas de impedância para as amostras de céria-íttria (padrão) e céria-íttria-praseodímia ( $x=0,06$ ), preparadas pelas rotas MP e CP. $T_{medida} = 262\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....	100
Figura 45: Diagramas de impedância da região de altas frequências para as amostras padrão $x=0,06$ -CP e diagrama de impedância para a amostra $x=0,06$ -MP. $T_{medida} = 262\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....	100
Figura 46: Diagramas de impedância para as amostras preparadas pelas rota CP, contendo diferentes teores de praseodímio. $T_{medida} = 262\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ...	101
Figura 47: Diagramas de impedância para as amostras preparadas pela rota MP, contendo diferentes teores de praseodímio. $T_{medida} = 262\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ...	102
Figura 48: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica para as amostras preparadas pelas rotas CP e MP contendo diferentes teores de praseodímio. Para fins de comparação são também plotados os gráficos da amostra padrão. ....	103
Figura 49: Variação do logaritmo da frequência de relaxação com a temperatura de medida das amostras preparadas pelas rotas CP e MP com diferentes teores de praseodímio. ....	104
Figura 50: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica para as amostras preparadas por diferentes rotas, e contendo diferentes concentrações de co-dopante. Linha cheia = dados da referência [44], para $x=0,02$ . ....	106

Figura 51: Valores da condutividade elétrica intra e intergranular em função do teor de co-dopante. Valores determinados para a temperatura de 300 °C. ....	107
Figura 52: Valores da condutividade elétrica intra e intergranular em função do teor de co-dopante. Valores determinados para a temperatura de 650 °C. ....	108
Figura 53: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das superfícies de fratura polidas e atacadas termicamente. Amostras: $x=0,02$ -MP (a), $x=0,02$ -CP (b) e $x=0,06$ -CP (c). Aumento de 7500 vezes. ....	111
Figura 54: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do componente intergranular das amostras de $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Pr_xO_{2-\delta}$ e da amostra padrão. ....	112
Figura 55: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura das amostras contendo diferentes teores de Tb: Acima $x=0,02$ . Abaixo $x=0,06$ . Aumento de 4000 x. ....	116
Figura 56: Espectros Raman da superfície externa das amostras de céria-ítria-térbia contendo diferentes teores de co-dopante. ....	117
Figura 57: Diagramas de impedância para as amostras padrão, e co-dopadas com térbia. $T_{med} = 339$ °C. ....	118
Figura 58: Diagramas de impedância da região de altas freqüências para as amostras padrão, e co-dopadas com térbio. $T_{medida} = 339$ °C. ....	119
Figura 59: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica para as amostras padrão e co-dopadas. Para fins de comparação são também plotados os gráficos da amostra padrão. ....	120
Figura 60: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica para matérias à base de céria utilizando como co-dopante a térbia. ....	121

Figura 61: Gráficos da condutividade elétrica intra e intergranular em função do teor de co-dopante. Valores determinados para a temperatura de 300 °C. ....	122
Figura 62: Gráficos da condutividade elétrica intra e intergranular em função do teor de co-dopante. Valores estimados para a temperatura de 650 °C. ....	122
Figura 63: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura polida e atacada termicamente das amostras contendo $x=0,02$ (acima) e $x=0,06$ (abaixo) de Tb. Aumento de 7500 x. ....	124
Figura 64: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do componente intergranular das amostras contendo diferentes teores de Tb. ....	125
Figura 65: Difractogramas de raios X das pastilhas sinterizadas: padrão, $x=0,150$ , $x=0,080$ e amostra sem dopantes ( $x=0,000$ ).. ....	128
Figura 66: Espectros Raman das amostras sinterizadas contendo diferentes teores de dopantes e da amostra padrão. ....	130
Figura 67: Diagramas de impedância para amostras contendo diferentes teores de dopantes, em diferentes regiões de frequência. $T_{medida} = 232$ °C. ....	132
Figura 68: Diagramas de impedância para amostras $x=0,000$ e $x=0,030$ . $T_{medida} = 381$ °C. ....	133
Figura 69: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do componente intragranular das amostras contendo diferentes teores de dopantes. ....	134
Figura 70: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do componente intergranular das amostras contendo diferentes teores de dopantes. ....	135

Figura 71: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras contendo diferentes teores de dopantes : a) $x=0,000$ ; b) $x=0,030$ ; c) $x=0,045$ ; d) $x=0,065$ ; e) $x=0,080$ ; e f) $x=0,150$ . .....	139
Figura 72: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do componente intergranular corrigido quanto à densidade de contornos de grãos. .	141
Figura 73: Isoterma da condutividade intragranular da $Ce_{1-x}(Y_{0,5}Dy_{0,5})_xO_{2-\delta}$ . ...	142
Figura 74: Condutividade elétrica do componente intra e intergranular em função do índice efetivo cristalográfico. Na legenda "g" refere-se ao componente intragranular e "ig" ao componente intergranular. ....	143
Figura 75: Tabela de caracteres do grupo $C_{3v}$ . .....	150
Figura 76: Tabela de correlação entre os grupos do C, O e $CO_3^{2-}$ . .....	151
Figura 77: Esquema de um diagrama de impedância idealizado contendo três semicírculos. ....	156

## Lista de Tabelas

Tabela 1:	Parâmetros de rede para algumas fases não estequiométricas do óxido de cério <sup>[10,11]</sup> . .....	7
Tabela 2:	Valores dos raios iônicos efetivos ( $r_c$ ) para número de coordenação igual a 8, e potenciais padrão de redução <sup>[19, 20]</sup> . .....	15
Tabela 3:	Valores de densidade dos óxidos segundo as fichas ICDD. ....	44
Tabela 4:	Valores do tamanho médio de cristalito para os pós obtidos pelas diferentes rotas de síntese, após calcinação, $t_c$ , e após sinterização (1400 °C por 6 h), $t_s$ . ....	61
Tabela 5:	Valores de densidade aparente em % da densidade teórica para amostras preparadas pelas três rotas, sinterizados a 1400 °C por diferentes tempos. ( $d_{th} = 7,003 \text{ g.cm}^{-3}$ ) .....	65
Tabela 6:	Valores de densidade aparente em % da densidade teórica para amostras preparadas pelas três rotas, sinterizados por 4 h em diferentes temperaturas. ( $d_{th} = 7,003 \text{ g.cm}^{-3}$ ) .....	65
Tabela 7:	Dados de densidade relativa para diferentes referências bibliográficas. ....	66
Tabela 8:	Parâmetros de condutividade elétrica obtidos para as diferentes amostras. ....	73
Tabela 9:	Valores de energias de ativação intragranular ( $E_g$ ) e intergranular ( $E_{ig}$ ) das amostras analisadas e da literatura. ....	74
Tabela 10:	Tamanho médio de grãos das amostras sinterizadas em diferentes condições. ....	77
Tabela 11:	Valores do tamanho médio de cristalito para as amostras : $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ calcinadas ( $t_c$ ) e sinterizadas ( $t_s$ ). ....	86

Tabela 12: Valores de densidade aparente em % da densidade teórica para amostras contendo diferentes teores de praseodímio em função da rota de preparo do material. ( $d_{th}$ é a densidade teórica calculada a partir da regra da mistura). .....	86
Tabela 13: Parâmetros de condutividade elétrica obtidos para as diferentes amostras. ....	109
Tabela 14: Tamanho médio de grãos das amostras $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Pr_xO_{2-\delta}$ e da amostra padrão. ....	112
Tabela 15: Valores de densidade aparente em % da densidade teórica para amostras contendo diferentes teores de óxido de térbio ( $d_{th}$ é a densidade teórica calculada a partir da regra da mistura). ....	115
Tabela 16: Parâmetros de condutividade elétrica obtidos para as diferentes amostras. ....	123
Tabela 17: Valores do tamanho médio de cristalito para as amostras: $Ce_{1-x}(Y_{0,5}Dy_{0,5})_xO_{2-\delta}$ calcinadas ( $t_c$ ) e sinterizadas ( $t_s$ ), e valores do índice efetivo. ....	129
Tabela 18: Valores de densidade aparente em % da densidade teórica para amostras contendo diferentes teores de dopantes (Y+Dy). ( $d_{th}$ é a densidade teórica calculada a partir da regra da mistura). ....	131
Tabela 19: Parâmetros de condutividade elétrica obtidos para as diferentes amostras. ....	136
Tabela 20: Tamanho médio de grãos das amostras contendo diferentes teores de dopantes e da amostra padrão. ....	140
Tabela 21: Notação de Kröger e Vink para defeitos puntiformes <sup>[14]</sup> . ....	147

## Capítulo 1: Introdução

O óxido de cério, tanto puro quanto dopado, tem atraído a atenção de muitos pesquisadores devido ao seu amplo leque de aplicações como meios de polimento mecânico, aditivo cerâmico, sensor de oxigênio e de pH, bateria ou como eletrólito sólido em células a combustível [1].

Células a combustível são conversores de combustível (hidrogênio ou gás natural) em eletricidade por um processo eletroquímico sem etapas intermediárias, com produção de baixos teores de poluentes quando comparado com as tecnologias convencionais. A célula a combustível opera como uma bateria, mas não há necessidade de recarregar, e ela produzirá energia continuamente enquanto houver combustível e um comburente. As células a combustível do tipo SOFC ("solid oxide fuel cells", células a combustível de eletrólito óxido sólido) são um dos mais eficientes e versáteis sistemas de geração de energia. Normalmente são flexíveis quanto ao tipo de combustível e geram tanto energia elétrica quanto térmica. No entanto, a alta temperatura de operação da célula a combustível ( $\sim 1000$  °C) é uma consequência do processo, relativamente lento, de transferência de oxigênio através do eletrólito a baixas temperaturas. A elevada eficiência de uma célula a combustível está diretamente relacionada ao eletrólito escolhido. Este deve desenvolver uma condutividade,  $\sigma$ , de íons oxigênio ( $> 0,05$  S.cm<sup>-1</sup>) na temperatura de operação da célula, e manter-se como condutor iônico em atmosferas oxidante e redutora. Além disso, deve ser compatível com os demais componentes da célula eletroquímica mesmo a elevadas temperaturas, quimicamente estável nas condições de operação da célula (por exemplo, suportar  $p(\text{O}_2) > 20$  kPa no lado do catodo e  $p(\text{O}_2) < 10^{-17}$  kPa no lado do ânodo), apresentar estabilidade de fases e microestrutural, além de expansão térmica mínima, bem como baixa pressão de vapor [2].

O crescente interesse nos eletrólitos à base de céria está relacionado com a possibilidade de redução da temperatura de operação da célula a combustível. Eletrólitos à base de céria apresentam uma condutividade iônica a 800 °C similar à da zircônia a 1000 °C ( $\sigma = 0,15$  S.cm<sup>-1</sup> a 1000 °C) [3].

A céria pura tem baixa condutividade iônica. No entanto, quando dopada com elementos de menor valência, como Y, Gd, Sm, torna-se um condutor predominantemente iônico, uma vez que a adição desses elementos proporciona a criação de vacâncias de oxigênio, essenciais para a condutividade iônica [4]. A figura 1 mostra a variação da condutividade iônica da céria dopada com diferentes íons em função da temperatura [5].

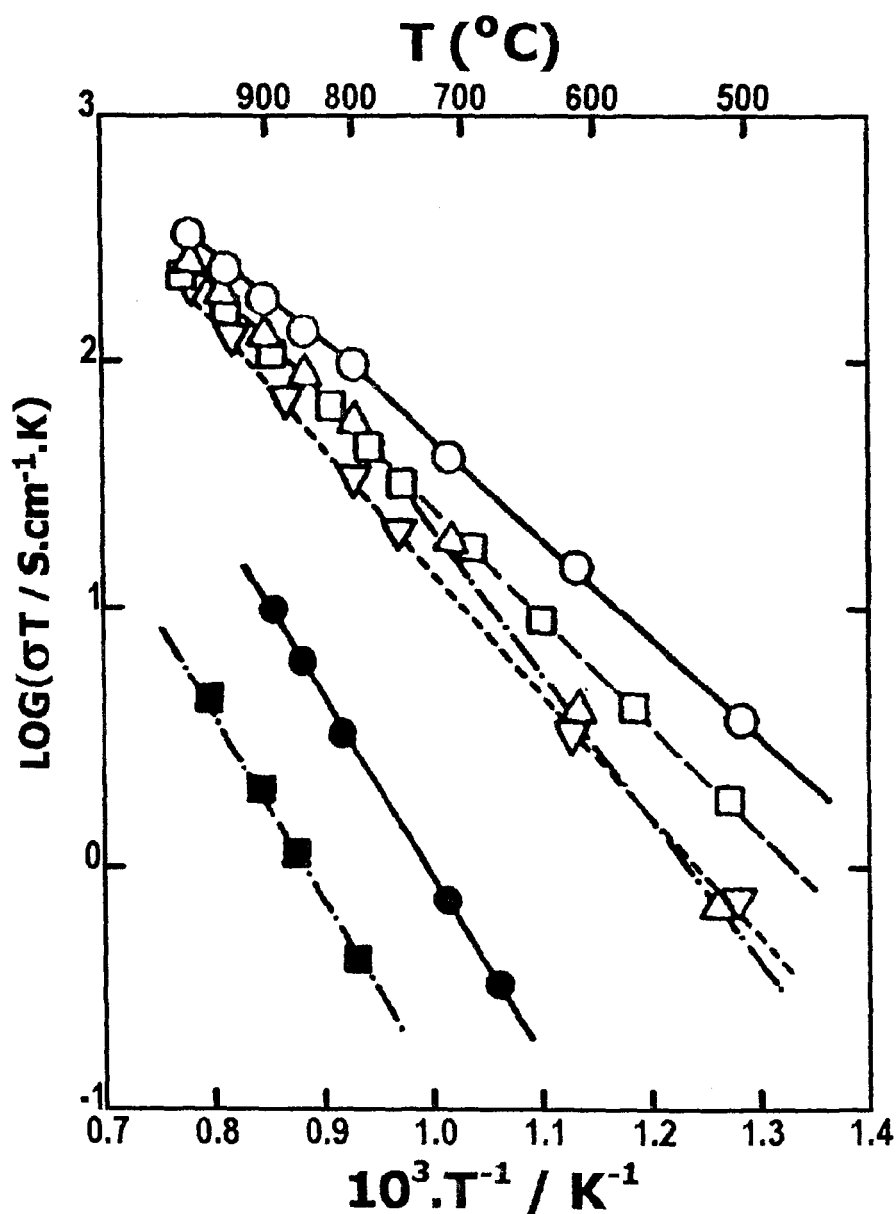


Figura 1: Gráficos de Arrhenius da condutividade iônica do óxido de cério dopado com óxidos de terras raras: (○)  $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,2}$ ; (Δ)  $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{GdO}_{1,5})_{0,2}$ ; (▽)  $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{YO}_{1,5})_{0,2}$ ; (□)  $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{CaO})_{0,2}$ , (■)  $\text{CeO}_2$ ; (●)  $(\text{ZrO}_2)_{0,85}(\text{YO}_{1,5})_{0,15}$  [5].

Embora os eletrólitos de céria dopada apresentem elevados valores de condutividade iônica a temperaturas relativamente baixas quando comparada com as cerâmicas à base de zircônia, em atmosferas redutoras esses eletrólitos sofrem redução ocasionando um aumento da condutividade eletrônica. A magnitude da condutividade elétrica e a estabilidade em atmosferas redutoras são fortemente dependentes do tipo e da quantidade de elementos dopantes [5].

Nesse sentido, alguns pesquisadores estudaram algumas formas de minimizar a redução da céria, em atmosferas redutoras. Uma primeira abordagem foi a introdução de um segundo dopante tal que esse fosse capaz de reduzir a mobilidade dos elétrons pelo aprisionamento dos mesmos [6].

Uma outra forma sugerida para a minimização da condutividade eletrônica foi a estabilização da estrutura cristalina, isto é, a adição de co-dopantes que expandam a estrutura cristalina, minimizando assim, a redução do íon  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$ . Isso porque o aumento da condutividade eletrônica em atmosferas redutoras é atribuído à redução do íon  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$  com conseqüente expansão da estrutura cristalina. Os pesquisadores especulam que se a estrutura do eletrólito for previamente expandida, uma futura expansão do volume fica inibida, suprimindo-se a redução do  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$  [7].

Apesar dos esforços dos pesquisadores na tentativa de minimizar a condutividade eletrônica em atmosferas redutoras das cerâmicas à base de céria através da dupla dopagem, há ainda alguns aspectos discordantes não plenamente explorados. Alguns desses aspectos estão relacionados às contribuições intra e intergranular da condutividade, bem como da relação microestrutura-condutividade elétrica em função da técnica de síntese escolhida para a produção do eletrólito sólido [5-7].

Em vista deste panorama, este trabalho teve como objetivos:

1. estabelecer uma rota de síntese adequada e otimizada para produção de cerâmicas de céria dopadas com ítria; bem como verificar o efeito da pureza dos materiais precursores na condutividade elétrica;
2. estudar os efeitos da rota de síntese bem como as contribuições intra e intergranular em compostos de céria com dupla dopagem, utilizando-se para isso, os óxidos de praseodímio e térbio como co-dopantes;
3. estudar o efeito da co-dopagem da céria com ítria e disprósia visando a estabilização da estrutura cristalina, através da relação do índice efetivo com a condutividade iônica.

No capítulo 2 são descritos alguns fundamentos teóricos envolvidos neste trabalho. A revisão bibliográfica dos principais trabalhos já publicados é apresentada no capítulo 3. No capítulo 4 são apresentados os materiais e métodos utilizados. Em seguida, no capítulo 5 são mostrados e discutidos os resultados obtidos. As principais conclusões deste trabalho são apresentadas no capítulo 6.

## Capítulo 2: Fundamentos Teóricos

Neste capítulo serão descritas algumas das principais características dos óxidos de cério, de ítrio, bem como dos óxidos co-dopantes; os efeitos da dopagem do óxido de cério IV com íons lantanídeos e as conseqüências da dopagem. Em seguida serão apresentadas algumas considerações em relação à condutividade elétrica das cerâmicas à base de céria e às técnicas de síntese adotadas para o desenvolvimento deste trabalho.

### **I. Estrutura Cristalina**

Nas condições normais de temperatura e pressão, os metais de terras raras reagem facilmente com o ar atmosférico formando os seus respectivos óxidos, que são geralmente mais estáveis que os metais nestas condições [8]. Os óxidos de terras raras formados geralmente são coloridos; sendo a coloração atribuída às vacâncias de oxigênio, dada a sua função como sítios de aprisionamento eletrônico. Como as vacâncias são defeitos tipo Schottky na rede aniônica, funcionam como sítios positivos que aprisionam elétrons, na medida que os íons oxigênio deixam a superfície como oxigênio neutro [8].

O óxido de cério IV,  $\text{CeO}_2$  (céria), tem estrutura cristalina cúbica tipo fluorita e grupo espacial  $\text{Fm}3\text{m}$  ou  $\text{O}_h^5$ . A cela unitária apresenta 4 átomos de cério e 8 átomos de oxigênio. A representação esquemática da sua estrutura cristalina pode ser visualizada na figura 2.

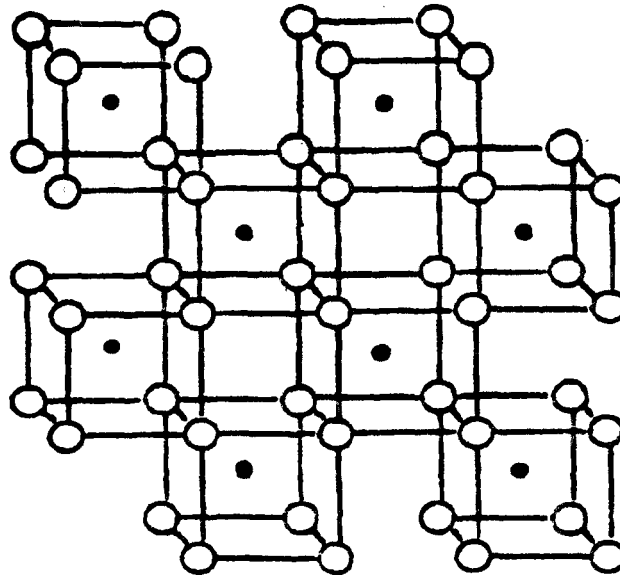


Figura 2: Representação esquemática da estrutura cristalina cúbica tipo fluorita do  $\text{CeO}_2$ . Os átomos de cério são representados pelos símbolos cheios, e os de oxigênio, pelos símbolos vazios [8].

Na figura 2, cada átomo de oxigênio está no vértice do cubo que tem um átomo de cério no centro. Assim, cada átomo de cério está circundado por oito átomos de oxigênio, e cada átomo de oxigênio está circundado por 4 átomos de cério.

O parâmetro de rede do  $\text{CeO}_2$ , é  $5,41134 \text{ \AA}$  [9]. No entanto, a polivalência do cério permite a formação de fases distintas não estequiométricas, sendo os extremos representados por  $\text{CeO}_{1,5}$  e  $\text{CeO}_2$  [10]. Os parâmetros de rede obtidos à temperatura ambiente, determinados pela difratometria de raios X do pó, podem ser utilizados para o monitoramento da composição e tipo cristalino [11]. A tabela 1 mostra alguns desses dados para comparação.

Tabela 1: Parâmetros de rede para algumas fases não estequiométricas do óxido de cério [10, 11].

Composição	Tipo de estrutura	Parâmetros / Å
CeO <sub>1,5</sub>	tipo A	a = 3,889, c = 6,054
CeO <sub>1,65 - 1,64</sub>	tipo C	a = 11,126 – 11,107
CeO <sub>1,717</sub>	Pseudo-hexagonal	a = 3,921, c = 9,637
CeO <sub>1,775</sub>	Pseudo-hexagonal	a = 3,910, c = 9,502
CeO <sub>1,812</sub>	Pseudo-hexagonal	a = 3,890, c = 9,538
CeO <sub>2</sub>	cúbica tipo fluorita	a = 5,411

Uma descrição mais detalhada das estruturas cristalinas cúbicas tipos B e C pode ser encontrada na referência 8.

O óxido de ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ítria) apresenta estrutura cristalina cúbica tipo C, onde o ítrio está localizado no centro de um cubo distorcido. Nessa estrutura, cada átomo de ítrio coordena com 6 átomos de oxigênio, sendo que estes podem assumir dois diferentes arranjos espaciais formando um cubo com dois vértices não ocupados. Num primeiro arranjo, os vértices não ocupados por átomos de oxigênio são os da diagonal de uma das faces do cubo. No cubo seguinte adjacente, são os vértices da diagonal interna que não estão ocupados por átomos de oxigênio. Assim as vacâncias aniônicas estão regularmente ordenadas. Nesse arranjo há necessidade de incluir 32 grupos YO<sub>1,5</sub> ou 16 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O grupo espacial que representa a estrutura do óxido de ítrio é Fm3 ou T<sup>3</sup><sub>h</sub>. Nesse arranjo o parâmetro de rede é 10,604 Å [12]. A representação esquemática da sua estrutura cristalina é apresentada na figura 3.

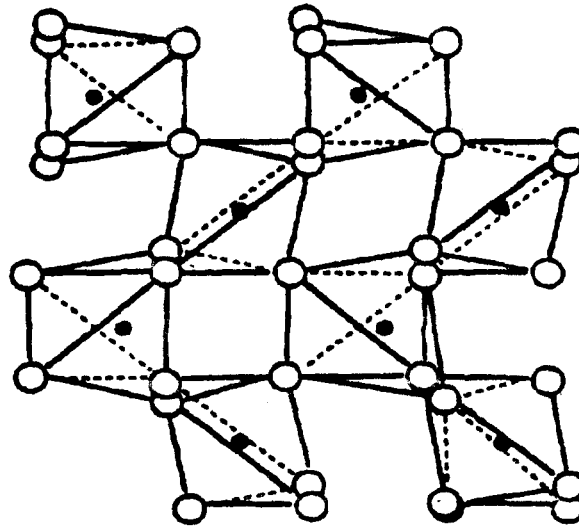


Figura 3: Representação esquemática da estrutura cristalina da  $Y_2O_3$ . Os átomos de ítrio são representados pelos símbolos cheios, e os de oxigênio, pelos símbolos vazios [8].

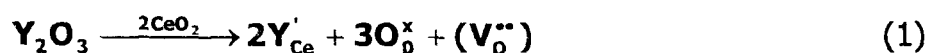
O óxido de praseodímio ( $PrO_2$ ) e o óxido de térbio ( $TbO_2$ ) apresentam estrutura cúbica do tipo fluorita, assim como o óxido de cério ( $CeO_2$ ). Os parâmetros de rede dos óxidos de praseodímio e térbio são respectivamente 5,395 Å e 5,213 Å [10]. No entanto, as formas mais estáveis são os óxidos  $Pr_6O_{11}$  e  $Tb_4O_7$  [8, 13]. No caso do  $Pr_6O_{11}$ , a estrutura é cúbica do tipo C, onde 25% dos sítios aniônicos são vacâncias ordenadas. O  $Tb_4O_7$  não apresenta uma fase única, e sim, uma mistura de duas fases:  $Tb_7O_{12}$  e  $Tb_{11}O_{20}$ . No caso do  $Tb_7O_{12}$  a estrutura cristalina é do tipo romboédrica onde as vacâncias de oxigênio estão alinhadas na direção  $\langle 111 \rangle$ . No caso do  $Tb_{11}O_{20}$  a estrutura é triclinica [8].

O óxido de disprósio apresenta estrutura cristalina cúbica do tipo C até temperaturas de 1800 °C com parâmetro de rede igual a  $10,667 \pm 0,006$  Å [8]. Dos óxidos co-dopantes escolhidos, o óxido de disprósio é o único que não apresenta a formação de óxidos não estequiométricos [8].

## II. Solução Sólida $CeO_2 : Y_2O_3$

Como mencionado anteriormente, o cério, o térbio e o praseodímio são capazes de formar óxidos não estequiométricos de composição  $MO_x$  ( $1,5 \leq x \leq 2,0$ ) na presença de oxigênio. A composição desses óxidos é dependente da temperatura e da fugacidade do oxigênio e também do estado físico e histórico de preparação desses óxidos [8]. Os  $Ln_2O_3$  ( $Ln =$  elementos lantanídeos) podem ser completamente acomodados na estrutura do  $CeO_2$  se os parâmetros de rede entre eles não diferirem em mais de 2,25%. Essa característica permite a formação de mistura de óxidos entre  $CeO_2$  e  $LnO_{1,5}$  [10].

Quando se faz a dopagem da céria,  $CeO_2$ , com óxidos de elementos lantanídeos como por exemplo:  $Y_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ , entre outros, há formação de solução sólida do tipo substitucional, onde o cátion dopante assume a posição do cátion da matriz (ou cátion hospedeiro). Devido à diferença de valência entre os cátions hospedeiro ( $Ce^{4+}$ ) e dopante ( $Y^{3+}$ ,  $Ln^{3+}$ ), são necessariamente formados defeitos complementares, para que a condição de neutralidade elétrica da estrutura seja mantida. Para o  $CeO_2$  já foi demonstrado que os defeitos complementares são vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas,  $V_O^{**}$  na notação de Kröger e Vink [14]. Utilizando essa notação, a formação da solução sólida entre  $CeO_2$  e  $Y_2O_3$  pode ser representada como uma reação de defeitos:



Esta reação mostra que para cada 2 íons  $Y^{3+}$  ocupando posições do  $Ce^{4+}$ , uma vacância de oxigênio é formada. No anexo I é apresentada uma breve descrição da notação de Kröger e Vink. Desta forma, a concentração de vacâncias,  $[V_O^{**}]$  é dependente somente do teor de dopante adicionado. A presença das vacâncias de oxigênio é responsável pela condução iônica nesses óxidos.

Os óxidos de cério e ítrio formam solução sólida ( $\text{CeO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ ) em toda a extensão de composição, sendo que a estrutura predominante depende do teor de dopante adicionado. Para baixos teores do óxido de ítrio, a solução sólida tem estrutura predominantemente cúbica, do tipo fluorita, e é formada pela substituição de alguns átomos de cério por átomos de ítrio, na estrutura cristalina da céria. A figura 4 mostra a um esquema do arranjo espacial da solução sólida formada.

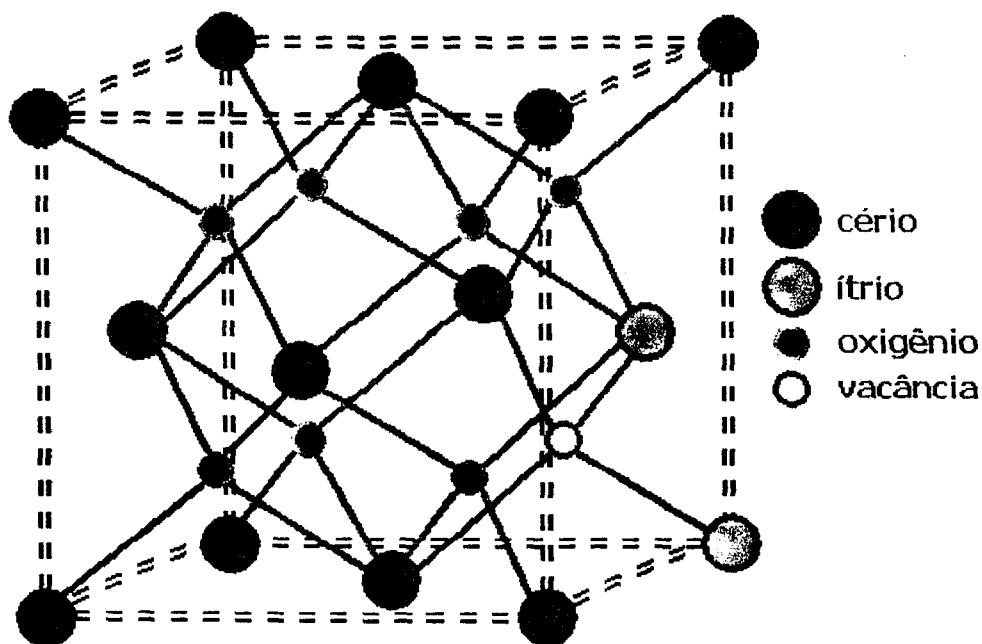


Figura 4: Representação esquemática da estrutura cristalina da  $\text{CeO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ , com a criação de uma vacância de oxigênio.

A posição das vacâncias de oxigênio na estrutura da solução sólida deve depender da energia de interação entre a vacância e o íon cério e entre a vacância e o íon ítrio, e será discutida adiante.

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema céria-ítria para temperaturas entre 900 e 1700 °C <sup>[15]</sup> pode ser visualizado na figura 5.

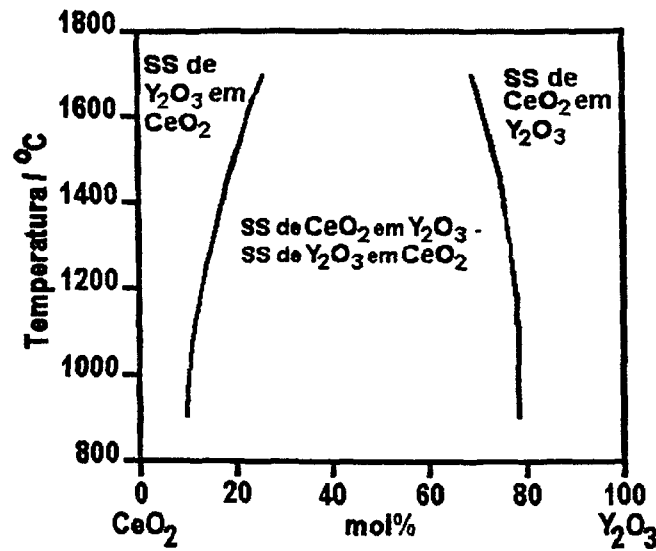
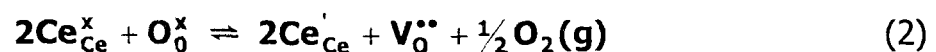


Figura 5: Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema  $\text{CeO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$  <sup>[15]</sup>. Na figura "ss" refere-se à solução sólida.

O diagrama de equilíbrio de fases da figura acima permite obter informações a respeito da relação de fases do sistema céria – ítria na faixa de temperatura indicada. De acordo com o diagrama, a céria e a ítria formam soluções sólidas de céria – ítria (rica em céria e com estrutura cristalina típica da céria) ou de ítria – céria (rica em ítria com estrutura cristalina tipo C) ou ainda uma mistura delas na faixa de temperatura descrita. A solubilidade da ítria na céria aumenta lentamente com o aumento da temperatura. Para teores de ítria até aproximadamente 10% mol a solubilidade desta na céria é praticamente total, formando uma solução sólida de céria – ítria.

Dada a polivalência do cério e a formação de óxidos não estequiométricos, baixas pressões de oxigênio podem aumentar a condutividade iônica através do deslocamento do equilíbrio entre os dois estados de valência do cério, segundo a equação:



Nessas condições, o equilíbrio da reação representada na equação (2) é deslocado no sentido da formação da vacância, e isso envolve variações na concentração de vacâncias de oxigênio e dos portadores de carga eletrônicos do tipo  $\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\cdot}$ .

### III. Condutividade Elétrica

As vacâncias de oxigênio nas soluções sólidas de céria -ítria, bem como demais defeitos puntiformes presentes (devido a impurezas no material) são os principais responsáveis pela condutividade elétrica nesse tipo de sólido iônico. A condutividade elétrica total desses sólidos é dada pela soma das contribuições de todos os portadores de carga presentes [16]:

$$\sigma = \sum_j C_j \cdot N_j \cdot e \cdot \mu_j \quad (3)$$

onde:

$\sigma$  = condutividade elétrica;

$j$  = elétrons, buracos, cátions e ânions (portadores de carga);

$C_j$  = concentração de portadores tipo  $j$ ;

$e$  = carga do elétron =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C;

$N_j$  = número de cargas eletrônicas da espécie  $j$ ; e,

$\mu_j$  = mobilidade da espécie  $j$ .

Como nos óxidos sólidos a estequiometria exata depende da pressão parcial de oxigênio [8], a condutividade elétrica também dependerá deste parâmetro. Geralmente para os óxidos deficientes de oxigênio, em baixas pressões parciais de oxigênio a condutividade eletrônica é do tipo  $n$ , e em elevadas pressões, tipo  $p$ . Já a condutividade iônica independe da pressão parcial de oxigênio numa ampla região de temperatura [17].

Se o sólido em questão contiver diferentes tipos de portadores de carga, a condutividade relacionada com cada portador pode ser escrita como [17]:

$$\sigma_j = t_j \cdot \sigma \quad (4)$$

onde:

$\sigma_j$  = condutividade relacionada com o portador de carga tipo  $j$ ,

$\sigma$  = condutividade elétrica;

$t_j$  = é o número de transferência do tipo  $j$ .

Em compostos inorgânicos a condutividade elétrica é dada pela soma das condutividades eletrônica e iônica:

$$\sigma = \sigma_{el} + \sigma_{ion} = \sigma \cdot (t_{el} + t_{ion}) \quad (5)$$

onde:

$\sigma_{el}$  = condutividade eletrônica;

$\sigma_{ion}$  = condutividade iônica;

$t_{el}$  = número de transferência eletrônico, e,

$t_{ion}$  = número de transferência iônico.

Assim, no caso do eletrólito sólido condutor iônico a contribuição eletrônica deve ser desprezível, e a condutividade elétrica deve ser predominantemente devida à contribuição iônica.

A dependência da condutividade elétrica ( $\sigma$ ) em função da temperatura nesses óxidos pode ser empiricamente descrita segundo a equação:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \quad (6)$$

onde:

$\sigma$  = condutividade elétrica;

$\sigma_0$  = fator pré-exponencial da condutividade;

$E_a$  = energia de ativação do processo de condução;

$k$  = constante de Boltzmann e,

$T$  = temperatura absoluta.

Essa descrição da condutividade elétrica é válida para baixos teores de defeitos puntiformes (regime diluído), uma vez que, nessas condições, espera-se que não seja perceptível a interação entre esses defeitos. Para eletrólitos sólidos costuma-se utilizar estas mesmas expressões. Entretanto, a precisão experimental

geralmente não é suficiente para evidenciar qualquer diferença entre os gráficos do  $\log \sigma \times T^{-1}$  e  $\log(\sigma.T) \times T^{-1}$  e, por isso, é comum a representação dos resultados experimentais em qualquer uma destas formas [1].

Como mencionado anteriormente, a dopagem da céria com óxidos dos elementos lantanídeos, resulta na formação de vacâncias de oxigênio e sua concentração dependerá do teor de dopante adicionado. Quanto maior o teor de dopante, maior a concentração de vacâncias. Assim, seria natural esperar que, quanto maior o teor de dopante, maior a condutividade do material. No entanto isso só é válido para baixos teores de dopante. Isso porque para elevados teores de dopante, há um aumento da concentração de vacâncias, e estas passam a interagir com os cátions da rede, formando defeitos associados. Neste caso, a condutividade torna-se limitada dada a diminuição da mobilidade dos portadores de carga. Na figura 6 é mostrada a variação da condutividade em função do teor de dopante para diferentes soluções sólidas à base de céria.

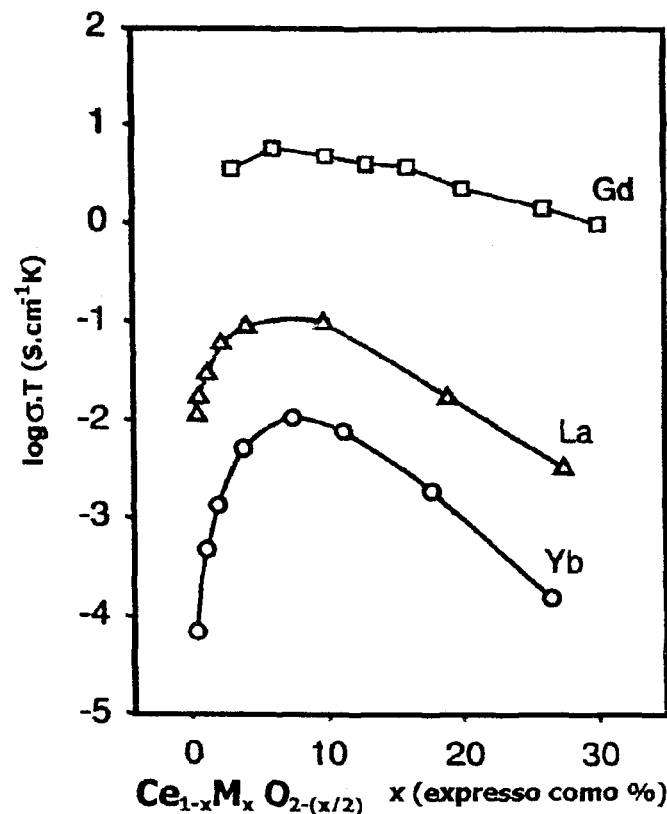


Figura 6: Isotermas da condutividade de algumas soluções sólidas de céria à temperatura próxima de 200 °C [18].

Pela figura 6 observa-se que o máximo de condutividade para as soluções sólidas à base de céria é diferente para cada dopante, embora esse máximo ocorra para teores de até  $\approx 10\%$ . Para baixos teores de dopante há um número reduzido de vacâncias de oxigênio e portanto, a condutividade também é reduzida. Entretanto, ainda não foi esclarecido quais os fenômenos relacionados com a diminuição da condutividade para maiores teores de dopante, uma vez que, se a causa da diminuição da condutividade fosse devida apenas de interações entre as vacâncias de oxigênio e os cátions da rede cristalina (efeito Coulombiano), o máximo da condutividade seria o mesmo para todas as soluções sólidas, o que não é o caso <sup>[18]</sup>. Além disso, deve-se considerar também o efeito da relaxação da rede ao redor do defeito, a qual depende da carga efetiva, do tamanho do dopante (raio iônico efetivo) e da polarizabilidade do cátion <sup>[5]</sup>. Na tabela 2 são apresentados os raios iônicos efetivos <sup>[19]</sup> e os potenciais padrão de redução <sup>[20]</sup> dos óxidos utilizados neste trabalho.

Tabela 2: Valores dos raios iônicos efetivos ( $r_c$ ) para número de coordenação igual a 8, e potenciais padrão de redução <sup>[19, 20]</sup>.

<b>Elemento</b>	<b><math>r_c / \text{Å}</math></b>	<b>semi-reação</b>	<b><math>E_{\text{red}} / \text{V}</math></b>
$\text{Ce}^{3+}$	1,143	—	—
$\text{Ce}^{4+}$	0,970	$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1,72
$\text{Y}^{3+}$	1,019	—	—
$\text{Pr}^{3+}$	1,126	—	—
$\text{Pr}^{4+}$	0,960	$\text{Pr}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Pr}^{3+}$	3,20
$\text{Tb}^{3+}$	1,040	—	—
$\text{Tb}^{4+}$	0,880	$\text{Tb}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Tb}^{3+}$	3,10
$\text{Dy}^{3+}$	1,027	$\text{Dy}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Dy}^{2+}$	-2,60

#### IV. Técnicas de Síntese

A síntese de pós cerâmicos pode ser realizada por diversas técnicas que podem ser divididas em três grandes grupos: técnicas de estado sólido, técnicas de solução e técnicas de fase vapor.

A principal técnica que envolve reações no estado sólido é conhecida como mistura de pós ou método cerâmico ou ainda método convencional e, consiste basicamente na reação entre os reagentes na forma de óxidos e/ou carbonatos. Esses precursores são misturados e submetidos a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas até a obtenção do material desejado podendo haver etapas intermediárias de moagem. A principal vantagem desse tipo de síntese é a sua simplicidade aliada a baixo custo, podendo ser utilizada para preparações tanto em escala laboratorial quanto industrial. As desvantagens desta técnica são a necessidade de tratamentos térmicos a elevadas temperaturas e longos tempos, baixo grau de homogeneidade química, e possível contaminação durante a moagem do material [21].

Nas reações de estado sólido devem ser considerados alguns fatores. O primeiro fator é a condição de reação: deve-se ajustar a temperatura e tempo de reação de acordo com os reagentes envolvidos. Reações no estado sólido normalmente não ocorrem a baixas temperaturas. Deve-se, na medida do possível, adotar a melhor relação tempo-temperatura. Outros fatores importantes são as considerações estruturais. As estruturas cristalinas dos precursores devem ser compatíveis entre si para a obtenção dos pós cerâmicos a temperaturas mais baixas [22].

As técnicas de solução e fase vapor são chamadas genericamente de técnicas não convencionais, e apresentam vantagens como alta pureza do produto final, elevada homogeneidade química e pequeno tamanho de partículas quando comparadas com o método cerâmico. São as técnicas mais utilizadas nos últimos anos na síntese de materiais cerâmicos.

As técnicas de fase vapor envolvem um ou mais reagentes na forma de vapor utilizando pequenas concentrações devido a baixa densidade dos gases. Como consequência essas técnicas produzem pós muito finos e não aglomerados.

No entanto, não são recomendáveis para materiais de composições complexas, contendo três ou mais cátions, devido a necessidade de altas temperaturas para se obter a fase vapor desses componentes e as reações entre eles. Além disso, nem todas as soluções podem ser obtidas na forma de vapor.

As técnicas de fase vapor podem ser divididas de acordo com a natureza das reações na fase vapor: vaporização-condensação; decomposição do vapor, reações vapor-vapor, reações vapor-líquido e reações vapor-sólido [23].

As técnicas de solução envolvem uma série de métodos que apresentam em comum, o uso de soluções contendo os cátions desejados. Na maioria das vezes, essas soluções são preparadas pela dissolução do sal, normalmente nitratos, sulfatos, cloretos, e outros, num solvente, geralmente a água. A escolha do precursor é baseada principalmente na sua pureza, solubilidade e custo. Uma das principais vantagens deste grupo de técnicas é o alto grau de homogeneidade química, mesmo para composições mais complexas. A homogeneidade é obtida em escala atômica na fase de solução e faz-se necessário então assegurar esta homogeneidade nos pós cerâmicos e nas peças cerâmicas sinterizadas. Assim, a forma de eliminação do solvente é muito importante, pois deve ser feita de forma a evitar a segregação dos componentes. Essa eliminação pode ser feita por vaporização, precipitação/filtração e/ou secagem do líquido [23].

No caso das técnicas de precipitação/filtração, inicialmente produz-se um precipitado para então filtrar ou secá-lo. É uma das técnicas mais antigas utilizadas para a síntese de pós cerâmicos. Em escala de laboratório não demanda equipamentos especiais, sendo assim de baixo custo. A forma mais comum de produzir um precipitado é a adição de íons hidroxila a uma solução contendo todos os cátions desejados de tal forma que ocorra a precipitação simultânea (ou co-precipitação). Como resultado são obtidas partículas muito finas e intimamente misturadas permitindo a formação das fases desejadas após tratamentos térmicos a temperaturas relativamente baixas [23].

Outra técnica de solução de destaque é a sol-gel inorgânica. As vantagens apresentadas por essa técnica são boa homogeneidade química devido a mistura dos componentes a nível coloidal, baixas temperaturas de reação e baixo custo. Além disso, ela envolve o manuseio de fontes líquidas, sendo que pequenas

quantidades de dopantes podem ser facilmente introduzidas, enquanto que a baixa temperatura de cristalização permite obter fases que são instáveis a elevadas temperaturas [21]. Mas uma das mais importantes vantagens desse método está no fato de que em muitos casos, quando o sol é convertido no gel, este é redisperso em água. Assim, se uma determinada gelificação não foi satisfatória, ou ainda que somente parte do produto apresenta as propriedades desejadas, o gel rejeitado pode ser redisperso e reciclado sem perdas significativas [24].

As rotas químicas são atraentes para a síntese de cerâmicas visto que algumas delas permitem a fabricação de filmes e fibras sem necessidade de pós intermediários. Além das vantagens deste tipo de preparação já mencionadas, quando utilizadas as rotas químicas para a produção de pós, há uma redução na temperatura de calcinação em relação ao método convencional de mistura de pós, devido à diminuição das distâncias de difusão, e mistura dos componentes a nível molecular.

## Capítulo 3: Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados alguns resultados encontrados na literatura com relação à síntese de céria-íttria pelas três rotas escolhidas para o desenvolvimento deste trabalho; em seguida alguns resultados da literatura relacionados à dupla dopagem da céria, em especial utilizando como co-dopantes o óxido de praseodímio e o de térbio; e por fim, os trabalhos relacionados ao índice efetivo.

### **I. Rotas de Síntese**

Inicialmente serão apresentados, em ordem cronológica, os trabalhos relacionados à rota de síntese de acordo com a rota utilizada. É importante salientar que serão apresentados apenas aqueles trabalhos cujo objetivo principal foi o aprimoramento da técnica de síntese de soluções sólidas de céria-íttria bem como a melhoria das propriedades desses eletrólitos através da rota química.

#### **A. Co-precipitação dos Oxalatos**

Em 1996, Van Herle, Horita, Kawada, Sakai, Yokokawa e Dokiya [25] descreveram a produção de céria dopada com ítria e dopada com outros óxidos, preparados pela rota dos oxalatos. Nesse trabalho os autores utilizaram uma solução contendo os cátions de interesse com concentração de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Essa solução foi gotejada sobre uma solução de ácido oxálico ( $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ). A precipitação foi conduzida a um pH próximo de 6,5. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água e álcool etílico, sendo em seguida seco e calcinado a  $700 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h. Parte do material preparado foi compactado e sinterizado; a outra parte foi moído, compactado e sinterizado. Os principais resultados descritos neste trabalho são: densidade próxima a 97% da densidade teórica para amostras sinterizadas a  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . O pó não moído apresentou um tamanho médio de partículas de  $0,5$  a  $0,7 \text{ }\mu\text{m}$ . A moagem feita nos pós reduziu esses valores para  $0,3$  e  $0,35 \text{ }\mu\text{m}$ . Além disso, baseado nos resultados das medidas elétricas, os autores

indicaram que a céria dopada com ítria pode ser considerada uma alternativa em relação à dopagem com samária ou gadolínia, uma vez que apresenta boa condutividade ( $0,077 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), maior abundância e menor custo ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

Ainda em 1996, os mesmos autores [26] realizaram um estudo do comportamento de sinterização da céria-ítria e de sua condutividade iônica. Foram preparados pós de concentração entre 10 e 33% de  $\text{YO}_{1,5}$ . Assim como no trabalho anterior, os autores utilizaram a rota da co-precipitação dos oxalatos. As medidas elétricas foram realizadas pelo método *dc* de quatro pontas de prova. Os resultados indicaram que a utilização de eletrodos de prata facilita a resolução do semicírculo relacionado com a resistividade intergranular. Essa contribuição dos contornos de grãos diminui gradativamente com o aumento do teor de dopante, até se tornar desprezível ( $\geq 25\% \text{ YO}_{1,5}$ ). Foi observado também, que o diâmetro do semicírculo do componente intergranular é bem maior e, portanto, o material é mais resistivo, para baixas concentrações de dopante, desaparecendo para maiores concentrações; e que a resistência total (resistências do grão mais do contorno de grão) aumenta com o aumento do teor de dopante a temperaturas baixas ( $T = 320$  a  $360 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Em 1997, novamente Van Herle, Horita, Kawada, Sakai, Yokokawa e Dokiya [27] publicaram um trabalho sobre a fabricação de cerâmicas de céria-ítria. Nesse trabalho os autores fizeram algumas análises das condições de precipitação e processamento, tais como concentração da solução do agente precipitante, concentração da solução de cátions, influência do pH de precipitação e efeito da temperatura de calcinação. Os resultados indicaram que as melhores condições obtidas foram: concentração da solução do agente precipitante de  $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ , concentração da solução de cátions de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  e, pH de precipitação em 6,9, que produzem cerâmicas com densidade superior a 97% da densidade teórica. Em relação à temperatura de calcinação, verificaram que o tamanho médio de aglomerados foi de  $0,75 \text{ }\mu\text{m}$ , para as demais condições escolhidas e fixadas. Pós calcinados a diferentes temperaturas, compactados e sinterizados a  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h produziram corpos cerâmicos com densidade constante próximo a 98,5% da densidade teórica, independentemente da temperatura de calcinação.

Em 1998, ainda os mesmos autores [28] publicaram um trabalho relacionado com a síntese de céria-íttria pela técnica da co-precipitação dos oxalatos. Neste trabalho os autores fizeram diversas considerações relacionadas com as condições de precipitação e etapas do processamento cerâmico, como temperatura de calcinação, comportamento de retração e temperatura de sinterização. Os resultados indicaram que a solução do agente precipitante produz melhores resultados quando preparada em meio aquoso ao invés do meio alcoólico, devido à necessidade de grandes quantidades de ácido oxálico para precipitar quando a reação é conduzida em meio alcoólico. Também foi demonstrada a necessidade de um meio neutro para a precipitação, já que no momento da mesma é importante ter íons  $C_2O_4^{2-}$  livres e ao mesmo tempo, um pH não básico, para prevenir a precipitação dos hidróxidos.

Neste trabalho ainda, foi feito também o estudo do efeito da etapa de lavagem do precipitado em função da densificação do material. O valor de densidade de 97,1% foi obtido para o material lavado com álcool etílico e tratado com ATA (acetona-tolueno-acetona), e de 95,1% para o material lavado somente com água, quando sinterizado a 1500 °C por 4 h. O tamanho de cristalito aumentou com o aumento da temperatura de calcinação, indo de aproximadamente 5 nm para calcinação a 500 °C a, aproximadamente, 80 nm para o material calcinado a 1000 °C. Os resultados de retração mostraram que para o material calcinado a 600 °C a retração termina a temperaturas relativamente inferiores quando comparadas com o material calcinado a temperaturas mais elevadas.

Em 1999, Higashi, Sonoda, Ono, Sameshima e Hirata [29] relataram a síntese de céria-íttria pela técnica da co-precipitação dos oxalatos. A precipitação foi feita utilizando uma solução de cátions  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ , solução de ácido oxálico de  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ , lavagem com água e secagem a 40 °C. A decomposição foi feita a 600 °C por 1 h ao ar. Os principais resultados relatados pelos autores foram: formação de uma solução sólida dos oxalatos após secagem, e área de superfície específica de  $14,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , que após moagem aumentou para  $20,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , porém houve contaminação com  $Al_2O_3$ , proveniente das esferas de moagem. A

sinterização a 1200 °C produziu corpos cerâmicos com densidade de 95% da densidade teórica.

Em 2000, Gu, Li, Meng e Peng <sup>[30]</sup> relataram um estudo da sinterização de pós preparados pela técnica da co-precipitação dos oxalatos. Os autores realizaram a síntese da solução sólida partindo da solução de cátions precipitada com solução de ácido oxálico diluída em pH neutro. O ajuste do pH foi feito com uma solução de hidróxido de amônio. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água e álcool etílico, e seco em uma estufa a 50 °C. A calcinação foi feita a 500, 700 ou 900 °C. A sinterização das amostras compactadas foi feita entre 1300 e 1500 °C, por 5 h. Os principais resultados obtidos foram: perda de massa de 20% entre 104 e 149 °C, associada com um pico endotérmico na curva de análise térmica diferencial, relacionado com a remoção de água de cristalização; perda de 30% de massa entre 330 e 360 °C, associada com um pico exotérmico a 350 °C, indicando a decomposição térmica dos oxalatos. Pela difratometria de raios X foi observado que para os materiais calcinados a diferentes temperaturas houve a formação da solução sólida, e aumento do tamanho de cristalito com o aumento da temperatura de calcinação. Para os materiais calcinados a diferentes temperaturas e sinterizados a 1500 °C por 5 h foram obtidos valores de densidade entre 6,31 e 6,68 g.cm<sup>-3</sup>.

No mesmo ano, Sameshima, Ono, Higashi, Sonoda, Hirata e Ikuma <sup>[31]</sup> publicaram um estudo sobre a condutividade elétrica em cerâmicas à base de céria, preparadas pela rota dos oxalatos. A síntese foi baseada no trabalho anterior destes mesmos autores <sup>[29]</sup>. A sinterização das amostras foi feita a 1600 °C por 4 h. Um dos principais resultados obtidos foi a determinação do tamanho médio de grãos na faixa de 4,7 a 7,6 μm para os diferentes dopantes, sendo que no caso da céria-ítria o tamanho médio de grãos foi de 6,1 μm. No caso das medidas elétricas, os autores verificaram que a condutividade intragranular (no caso da ítria,  $\sigma_g = 0,119 \text{ S.cm}^{-1}$  a 800 °C) é muito maior do que a condutividade intergranular ( $\sigma_{ig} = 0,00056 \text{ S.cm}^{-1}$  a 800 °C); a energia de ativação do componente intragranular (para a céria-ítria igual a 0,90 eV) é muito menor do que a do componente intergranular (1,07 eV) e por fim, que a condutividade total

(no caso da céria-íttria,  $\sigma_T = 0,126 \text{ S.cm}^{-1}$ , a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) dos diferentes eletrólitos produzidos equivale à condutividade do componente intragranular.

Em 2003, Otake, Yugami, Yashiro, Nigara, Kawada e Mizusaki <sup>[32]</sup> relataram a síntese de céria-íttria pela técnica da co-precipitação dos oxalatos. A rota de síntese consistiu basicamente na mistura das soluções de nitratos dos cátions correspondentes e gotejamento desta solução sobre uma solução de ácido oxálico. O precipitado foi calcinado a  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  por 10 h sendo em seguida moído em álcool etílico por 24 h e finalmente seco. Nesse trabalho, os autores estudaram a não estequiometria das soluções sólidas de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-0,5x-\delta}$  (para  $x = 0,1$  e  $0,2$ ) em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. Segundo os autores, a não estequiometria dessas cerâmicas não pode ser explicada por modelo de defeito puntiforme. O modelo de defeito puntiforme implica na ausência de um átomo ou íon, ou de um par de íons ou ainda do deslocamento de um íon da posição normal da estrutura cristalina. Nesse modelo, o defeito não possui uma posição fixa na rede cristalina <sup>[33]</sup>. Assim, foi sugerido um novo modelo. Os autores verificaram que  $(\text{Ce}'_{\text{Ce}}\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}\text{Ce}'_{\text{Ce}})^x$  é o principal defeito associado e não somente na  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-0,5x-\delta}$  mas também na  $\text{CeO}_2$  pura. Foi verificado também que o defeito associado  $(\text{Ce}'_{\text{Ce}}\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}\text{Ce}'_{\text{Ce}})^x$  é facilmente gerado a baixas temperaturas e pequenas concentrações de dopante.

## B. Co-precipitação dos hidróxidos

Um dos primeiros trabalhos relatando a utilização da técnica de co-precipitação dos hidróxidos é de Yashiro, Baba, Eguchi, Arai <sup>[34]</sup>, que utilizou como reagentes de partida o nitrato de cério e o nitrato de ítrio. O agente precipitante escolhido foi o hidróxido de amônio, que foi adicionado lentamente sobre a solução de cátions previamente homogeneizada. Após a formação do precipitado, o mesmo foi calcinado a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora, e o material produzido foi encaminhado e/ou preparado para análises. Um dos seus resultados refere-se ao difratograma de raios X, que está consistente com os dados da céria pura, de estrutura cúbica tipo fluorita. A densidade dos corpos de prova sinterizados a  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$  por 15 h foi superior a 95% da densidade teórica. Os autores também

verificaram que a céria-ítria apresenta elevada condutividade iônica associada a elevado número de transferência iônico para o oxigênio.

Em 2001, Zha, Fu, Lang, Xia e Meng <sup>[35]</sup>, relataram a utilização do sistema de destilação azeotrópica na síntese de céria dopada com ítria preparada pela co-precipitação dos hidróxidos. Os autores utilizaram uma solução de cátions com concentração de 1 mol.L<sup>-1</sup> e precipitaram utilizando uma solução de amônia. A precipitação foi realizada em pH próximo de 10. O precipitado formado foi filtrado, lavado com água e disperso em álcool *n*-butílico. A suspensão formada foi destilada, sendo que a 93 °C, ocorreu a eliminação do azeótropo água-álcool *n*-butílico. Após eliminação do azeótropo a temperatura foi elevada até a temperatura de ebulição do álcool, e todo o álcool foi evaporado. O colóide foi seco em estufa a 50 °C por 24 h. O pó seco foi calcinado a diferentes temperaturas (500, 700 ou 900 °C) por 2 h. Os principais resultados mostraram um tamanho médio de cristalito de 6, 22 e 43 nm para os pós calcinados a 500, 700 e 900 °C, respectivamente. Os espectros Raman desses materiais apresentaram apenas uma banda em aproximadamente 465 cm<sup>-1</sup>, referente ao modo vibracional T<sub>2g</sub> típico da estrutura fluorita da céria. A densidade do material calcinado a 500 °C e sinterizado a 1400 e 1600 °C por 5 h foi de 86% e 97% da densidade teórica respectivamente.

### C. Técnica sol-gel inorgânica

Em 1996 Bhattacharya, Hartridge, Mallick e Woodhead <sup>[36]</sup> propuseram a síntese de uma série de cerâmicas de céria dopada com uma série de óxidos de elementos lantanídeos pela técnica sol-gel inorgânica. A técnica consiste basicamente na precipitação e oxidação química simultânea para produção do óxido hidroso de cério IV, impregnação com a quantidade desejada do nitrato de lantanídeo escolhido, homogeneização, secagem e tratamento térmico. O pó obtido foi disperso em água, produzindo um sol translúcido, o qual foi seco produzindo um gel vítreo transparente. Os resultados indicaram que foram produzidas soluções sólidas homogêneas com tamanho médio de cristalito de 6 nm, livre de aglomerados, permitindo a densificação desses materiais a temperaturas relativamente baixas.

Em 1997, Huang, Shuk e Greenblatt <sup>[37]</sup> relataram as propriedades da céria dopada com samária produzida pela rota sol-gel inorgânica. Para a síntese, inicialmente os nitratos correspondentes foram misturados nas quantidades desejadas, dissolvidos em água e co-precipitados com hidróxido de amônio a pH=10. A precipitação foi controlada pela adição cuidadosa de ácido nítrico, na relação molar  $[H^+]:[Ce(IV)]$  para produzir um sol estável a pH~3,3. Essa rota de síntese foi baseada nos trabalhos de Woodhead e Segal, de 1984 <sup>[24]</sup>. A solução foi seca em estufa a 95 °C, quando ocorre a transformação sol-gel num período de 1 a 2 dias. O gel produzido foi calcinado a 1000 °C por 2 - 3 h. Os principais resultados mostraram que a rota de síntese produz partículas ultrafinas com tamanho médio de cristalito uniforme em torno de 24 a 40 nm, sendo assim, provavelmente responsáveis pela diminuição da temperatura de densificação das cerâmicas para 1400 °C, além de apresentar elevada condutividade iônica, cerca de  $0,005 S.cm^{-1}$  a 600 °C, para composições contendo 20% mol  $SmO_{1,5}$ .

Em 1998, Hartridge, Krishna e Bhattacharya <sup>[38]</sup> publicaram um estudo das propriedades de filmes de céria-íttria preparados pela técnica do sol-gel inorgânica. Neste caso, filmes foram depositados sobre substratos específicos a partir do gel produzido. A calcinação dos filmes foi feita a 450 °C, por 1 h, e o procedimento de deposição e calcinação foi repetido até obter a espessura de 350 nm. Os principais resultados mostraram que o sol tinha no mínimo 90% das partículas com tamanho inferior a 30 nm, sendo que o tamanho médio diminuiu com o aumento da concentração de dopante até  $x = 0,25$  (onde  $x$  é a quantidade de ítrio na solução sólida  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ ) e então aumentou para  $x = 0,5$ , provavelmente devido ao excesso de ânions presentes no meio. Resultados de difratometria de raios X mostraram a formação da solução sólida, para todas as composições, com picos relacionados com a estrutura cúbica da céria. O tamanho de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer para os filmes calcinados a 600 °C. O tamanho de cristalito dos filmes diminuiu com o aumento da concentração de dopante indicando uma menor sinterabilidade das composições com elevada dopagem.

Ainda em 1998, Hartridge, Krishna e Bhattacharya <sup>[39]</sup>, publicaram um trabalho semelhante ao anterior, da deposição de filmes cerâmicos de céria

---

dopada com vários óxidos de terras raras, inclusive com a ítria, preparados pela técnica sol-gel inorgânica descrita anteriormente. Os resultados mostraram que o tamanho de cristalito do filme calcinado a 600 °C em função da diferença de tamanho iônico do dopante em relação a  $Ce^{4+}$  tem um máximo para o  $Gd^{3+}$ , próximo a 160 Å e mínimo para o  $Yb^{3+}$ , próximo a 90 Å. No caso do  $Y^{3+}$  o tamanho de cristalito ficou em torno de 120 Å.

Em 1999, Orel <sup>[40]</sup>, relatou a preparação de filmes de céria pura e de céria-estanha pela técnica sol-gel inorgânica. Esse autor preparou o material pela precipitação dos cátions e subsequente lavagem do gel formado. Em seguida realizou a peptização do gel com  $HNO_3$ , e deixou envelhecer por um certo período a 90 °C. Posteriormente foram preparados os filmes de céria por "dip-coating". Os principais resultados mostraram que os filmes de céria pura que foram calcinados a 500 °C apresentaram apenas uma banda Raman a  $459\text{ cm}^{-1}$ , característica do modo vibracional  $T_{2g}$ , e tamanho de cristalito de 70 Å.

## II. Dupla dopagem-Pr/Tb

Algumas tentativas de superar os problemas que podem ocorrer quando uma célula a combustível opera em baixas pressões de oxigênio, devido à redução da céria, o que acarreta a diminuição do domínio eletrolítico destas cerâmicas, tem sido o aumento da estabilidade estrutural da solução sólida através da dupla dopagem, ou ainda através do desenvolvimento de recobrimentos protetores a serem utilizados no lado do ânodo (no caso de uma célula eletroquímica), onde a atmosfera é redutora. A adição de um segundo dopante tem sido utilizada como uma das estratégias para aumentar a estabilidade estrutural do eletrólito. Neste intuito, serão apresentados alguns resultados da literatura relacionados à co-dopagem dos eletrólitos à base de céria, em especial aqueles relacionados com a co-dopagem com praseodímio e térbio.

Um dos primeiros trabalhos relatando a dupla dopagem é de 1991, quando Maricle, Swarr e Tuller <sup>[6]</sup>, publicaram uma patente, na qual relataram a produção de eletrólitos sólidos à base de céria com dupla dopagem, tal que a composição final, aumentasse a condutividade iônica e diminuísse a condutividade eletrônica sob condições redutoras. Um dos exemplos que os autores citam como rota de

síntese desses eletrólitos sólidos é a co-precipitação dos cátions envolvidos utilizando como agente precipitante o oxalato de amônio. A precipitação foi conduzida a pH entre 6,5 e 7,0 (controlado pela adição de amônia), e o precipitado formado foi filtrado e seco a 140 °C. A calcinação foi realizada a 750 °C por 16 h. Para a preparação dos eletrólitos sólidos no formato desejado, os autores utilizaram álcool polivinílico como ligante e fizeram a sinterização dos corpos de prova entre 1300 e 1525 °C. O principal resultado obtido foi a definição do contorno do domínio eletrolítico para a composição  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,19}\text{Pr}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$  de  $4,6 \cdot 10^{-21}$  atm de  $\text{O}_2$ . A condutividade total desta composição e da amostra sem o co-dopante em função da pressão parcial de  $\text{O}_2$  a 700 °C é mostrada na figura 7. Nessa figura é possível observar o aumento do domínio eletrolítico da céria-gadolínia quando co-dopada com praseodímio. Além disso, os autores definiram uma faixa de concentração para cada componente do eletrólito sólido de uma célula combustível. Entre as possíveis combinações sugeridas que podem compor o eletrólito está a  $\text{Ce}_x\text{Y}_y\text{Tb}_z\text{O}_{2-\delta}$ . No entanto não há nenhuma referência quanto ao comportamento elétrico dessa composição.

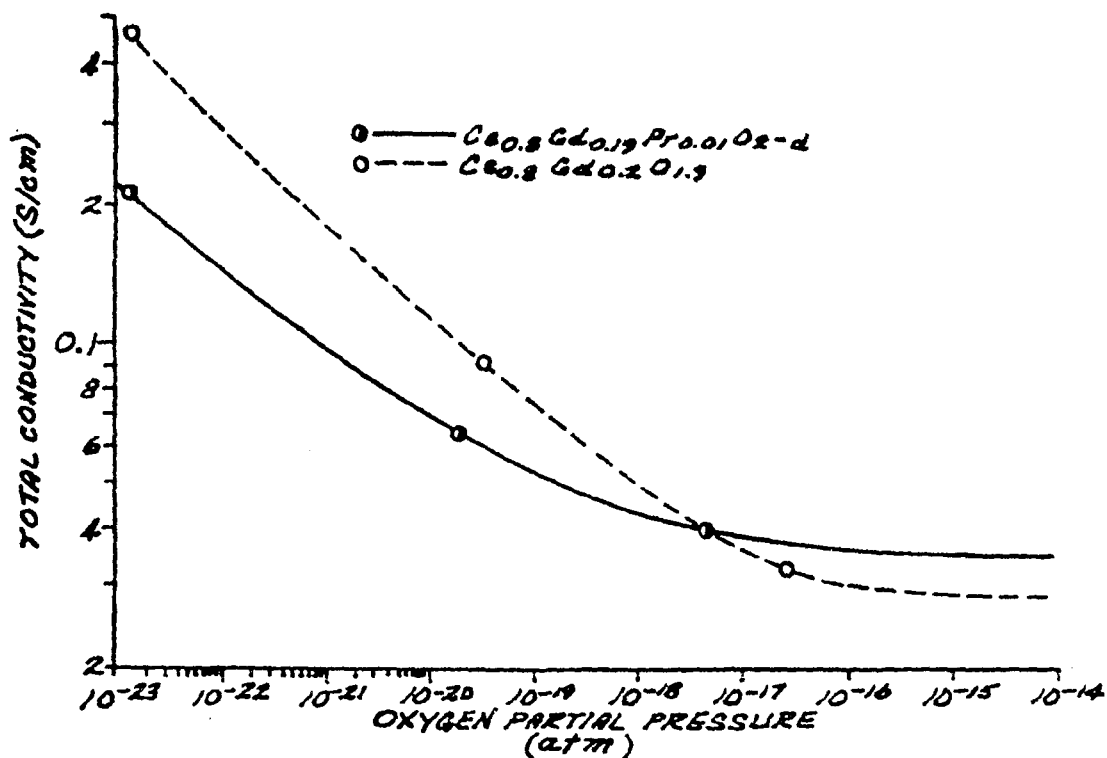


Figura 7: Curvas da condutividade total em função da pressão parcial de  $\text{O}_2$  [61].

Em 1992, Maricle, Swarr e Karavolis <sup>[41]</sup> relataram a possibilidade da utilização de cerâmicas à base de céria com dupla dopagem como eletrólitos sólidos para células a combustível devido à diminuição na condutividade eletrônica nas condições de operação das mesmas. As amostras estudadas foram preparadas pela técnica convencional de mistura de pós; calcinadas a 1000 °C por 18 h e sinterizadas a 1600 °C por 12 a 24 h. Dentre as composições estudadas, segundo os autores, os óxidos de praseodímio e samário, utilizados como segundo dopantes nas cerâmicas de céria-gadolínia foram os que efetivamente aumentaram o domínio eletrolítico. Isso porque esses elementos apresentam raios atômicos similares ao da céria, e uma mudança de valência em potenciais superiores ao da redução da  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$ . Além disso, os autores verificaram que a faixa ótima de concentração do segundo dopante varia entre 1 a 3% at.

Em 1995, Steele, Zheng, Rudkin, Kiratzis e Christie <sup>[42]</sup> realizaram um estudo da dupla dopagem da céria-gadolínia com praseodímia. Nesse trabalho os autores indicaram que as medidas da condutividade iônica para eletrólitos à base de céria são normalmente difíceis de interpretar uma vez que muitos autores não separam as contribuições intra e intergranular para a condutividade total. Nesse sentido, as medidas são prejudicadas já que a segregação de dopantes/impurezas pode ocorrer facilmente nas interfaces dos contornos de grãos. Além disso, os autores mostraram que nas medidas da condutividade total em função da pressão parcial de oxigênio e da temperatura, a adição do co-dopante  $Pr_6O_{11}$  parece não afetar os valores da pressão parcial de oxigênio, como Maricle, Swarr e Tuller propuseram na patente publicada. Os autores ainda ressaltam que os resultados da patente apresentavam altos valores de resistividade intergranular, e que possivelmente isso poderia complicar a interpretação dos dados da condutividade elétrica. Nesse trabalho os autores ainda determinaram o tamanho médio de grãos. Para sinterização ao ar a 1500 °C por 5 h, o tamanho médio de grãos obtido foi de 5  $\mu m$ . Contudo, para amostras sinterizadas em condições redutoras, o crescimento de grãos é anormal, atingindo valor médio de 25  $\mu m$ . A hipótese dos autores para esse crescimento anormal é a geração adicional de vacâncias de oxigênio, que acelera o crescimento de grãos.

Em 1998, dado o crescente interesse na utilização da céria como eletrólito sólido em células a combustível, Maffei e Kuriakose <sup>[43]</sup> realizaram um estudo da síntese e caracterização de amostras de  $Ce_{0,80}Gd_{0,19}Pr_{0,01}O_{1,905}$  para utilização como eletrólito sólido em células a combustível, e assim, verificar os aspectos de performance de uma célula com geometria planar. A síntese dos eletrólitos sólidos foi realizada por mistura convencional de óxidos, nas quantidades estequiométricas, e a mistura resultante foi calcinada a 1000 °C ao ar por 8 h. A sinterização dos compactos foi feita a 1600 °C por 12 h, obtendo corpos cerâmicos com densidades de até 97% do valor teórico. Os principais resultados mostraram que a dupla dopagem não foi efetiva na redução da condutividade eletrônica dos eletrólitos sólidos à base de céria. Além disso, estudos termogravimétricos preliminares do eletrólito em atmosfera de hidrogênio mostraram que a redução química do óxido pelo hidrogênio inicia-se a 700 °C. Contudo, as células a combustível permaneceram estáveis por um longo período de tempo, e não mostraram qualquer tipo de deterioração após vários ciclos térmicos.

Em 1998, Huang, Shuk e Greenblatt <sup>[44]</sup> apresentaram um estudo sistemático da estrutura cristalina, das condutividades eletrônica e iônica e das propriedades termofísicas de eletrólitos sólidos de céria-samária dopados com praseodímia ou térbia, utilizados como "armadilhas" de elétrons, para tentar estender a aplicabilidade dos eletrólitos sólidos à base de céria em baixas pressões parciais de oxigênio. A síntese dessas soluções sólidas foi realizada por tratamento hidrotérmico dos hidróxidos dos cátions desejados. Os resultados indicaram que a dupla dopagem não acarreta um aumento no tamanho médio de cristalito; compactos foram sinterizados a temperaturas relativamente baixas (1400 °C), e apresentaram microestrutura densa com tamanho médio de grãos entre 1 e 5  $\mu\text{m}$ . Além disso, os autores verificaram que houve aumento do domínio eletrolítico para os eletrólitos sólidos de céria com dupla dopagem.

Em 2000, Kim, Kim e Lee <sup>[45]</sup>, realizaram um estudo do efeito do segundo dopante (Y, Sm, Nd, Pr e La) em eletrólitos sólidos de céria-gadolínia, nas suas propriedades elétricas e termomecânicas. A síntese das soluções sólidas, tanto sem quanto com o segundo dopante, foi realizada pelo processo Pechini, que consiste basicamente na poliesterificação do ácido cítrico com o etileno glicol,

formando uma resina, contendo os cátions de interesse arranjados uniformemente ao longo da cadeia polimérica. Todas as resinas foram calcinadas a 450 °C por 5 h. Os pós calcinados foram desaglomerados em almofariz e foi realizado um tratamento pré-sinterização, a 950 °C por 1 h. Os pós obtidos foram compactados e sinterizados a 1400 °C por 2 h ao ar. Os resultados obtidos mostraram que apenas os cátions co-dopantes,  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$ , aumentaram a condutividade elétrica do eletrólito, sendo que o máximo obtido foi para o cátion  $\text{Sm}^{3+}$ , a 3% mol.

Ainda em 2000, Huang, Shuk e Greenblatt [46] publicaram um estudo complementar sobre a co-dopagem da céria-samária com óxidos de praseodímio ou térbio. Os autores verificaram que os parâmetros de rede das amostras co-dopadas com óxido de térbio diminuem com o aumento do teor de co-dopante, uma vez que o raio iônico efetivo do  $\text{Tb}^{4+}$  (0,88 Å) é menor do que o do  $\text{Ce}^{4+}$  (0,97 Å). No caso do  $\text{Pr}^{4+}$  (0,96 Å), os parâmetros de rede variaram irregularmente com o aumento do teor de co-dopante. As análises das propriedades elétricas neste trabalho indicaram que nem o Tb nem o Pr promovem o aumento do domínio eletrolítico dos eletrólitos sólidos de céria-samária.

Em 2001 Kharton, Viskup, Figueiredo, Naumovich, Yaremchenko e Marques [47] relataram sobre o efeito da adição do óxido de praseodímio nas cerâmicas de céria-gadolínia. Para esse estudo, os autores prepararam amostras pela técnica convencional de preparação de pós. As amostras foram sinterizadas a 1600 °C por 6 h, chegando a densidades superiores a 95% da densidade teórica. Os resultados obtidos pelos autores indicaram que a substituição de 2% de gadolínio por praseodímio aumentou de 2,5 a 4 vezes a condutividade do tipo  $\rho$ . Foi observado também que o número de transferência iônico da  $\text{Ce}_{0,80}\text{Gd}_{0,18}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$  ao ar variou na faixa de 0,996 a 0,970 a temperaturas de 600 a 950 °C, diminuindo com o aumento da temperatura. Além disso, os autores verificaram que aparentemente a co-dopagem com praseodímio não influencia a condutividade iônica, os parâmetros de rede e a expansão térmica desses eletrólitos.

Em 2002, Kharton, Viskup, Figueiredo, Naumovich, Shaulo e Marques [48] publicaram um trabalho complementar sobre o efeito da adição do óxido de praseodímio nas cerâmicas de céria-gadolínia. A síntese dos materiais deste

trabalho foi feita por mistura dos pós dos óxidos de interesse. Nesse estudo, os autores verificaram, por meio da microscopia eletrônica de varredura, que a adição do óxido de praseodímio aumenta a tendência de segregação de fases ao longo dos contornos de grãos. Além disso, as fases ricas em praseodímio nos contornos de grãos, aparentemente contribuem significativamente para o aumento da condutividade total do tipo  $p$ .

### III. Índice efetivo

Uma outra abordagem, encontrada na literatura, para evitar a redução da céria na célula eletroquímica consiste da estabilização cristalográfica do eletrólito sólido, de acordo com os raios iônicos dos cátions dopantes. Em 1999 Mori, Ikegami e Yamamura sugeriram a utilização de um índice efetivo que determinasse uma composição ótima para o máximo da condutividade iônica com base nos raios iônicos dos componentes da cerâmica. Isso porque, segundo os autores, a condutividade iônica dos óxidos com estrutura cristalina do tipo fluorita pode ser melhorada pela diminuição da diferença entre os raios iônicos do cátion hospedeiro e cátion dopante. No entanto, a razão entre os raios iônicos desses cátions não leva em conta a presença das vacâncias <sup>[49]</sup>. Um resumo dos detalhes envolvidos na utilização deste índice será descrito a seguir.

Neste primeiro trabalho os autores utilizaram como material de estudo a solução sólida céria-samária. Como é sabido, em baixas pressões de oxigênio os íons  $Ce^{4+}$  podem ser parcialmente reduzidos a íons  $Ce^{3+}$  segundo a equação:



Assim, elétrons "semi-livres" são introduzidos na estrutura cristalina. Essa redução produz uma condutividade eletrônica nas condições de operação da célula a combustível. Nesse estudo, foi sugerido o uso de um índice efetivo baseado no raio iônico e no teor de vacâncias a partir de uma perspectiva cristalográfica. De acordo com a primeira regra de Pauling, o número de coordenação cristalográfico de um cátion é definido pela razão dos raios entre um cátion e um ânion. A

estrutura cristalina é definida pelo número de coordenação do cátion. Assim sendo, como a estrutura cristalina das soluções sólidas à base de céria é do tipo fluorita, o número de coordenação do cátion é igual a oito. Neste caso, a razão entre os raios iônicos do cátion ( $r_c$ ) e do ânion ( $r_a$ ) varia entre 0,732 e 1. Geralmente a razão  $r_c/r_a$  não é considerada com um fator relevante no controle da condutividade iônica porque aparentemente não apresenta uma relação direta com os defeitos estruturais do sistema cristalino. No entanto, essa relação  $r_c/r_a$  pode ser efetivamente modificada pela variação da concentração de vacâncias de oxigênio. Segundo os autores, experimentalmente a variação na condutividade iônica tem sido explicada com base na relação  $r_d/r_h$ , onde,  $r_d$  é o raio iônico do cátion dopante, e  $r_h$ , o raio iônico do elemento hospedeiro. No caso das soluções sólidas à base de céria, o elemento hospedeiro é o íon  $Ce^{4+}$ . Kilner [50] mostrou que a energia de associação das vacâncias de oxigênio aumenta quanto maior a diferença dos raios iônicos entre cátion dopante e elemento hospedeiro ( $|r_d - r_h|$ ). Sendo assim, os autores do trabalho inferiram que a condutividade iônica das soluções sólidas à base de céria pode ser aumentada pela diminuição desta diferença ( $|r_d - r_h|$ ). Contudo, os autores afirmam que a razão entre esses raios não considera a formação das vacâncias de oxigênio. Assim, faz-se necessária a determinação de uma composição ótima para se obter o máximo de condutividade iônica.

Desta forma, os autores definiram um índice efetivo (IE) ao invés da utilização das relações  $r_c/r_a$  ou  $r_d/r_h$  isoladamente:

$$\mathbf{IE} = \left( \frac{r_c}{r_o} \right) \cdot \left( \frac{r_d}{r_h} \right) \quad (8)$$

Onde:

- $r_c$  é o raio iônico médio dos cátions,
- $r_o$  é o raio efetivo do oxigênio,
- $r_d$  é o raio iônico médio dos dopantes e
- $r_h$  é o raio iônico efetivo do elemento hospedeiro.

O raio efetivo do oxigênio está relacionado com a diminuição do raio do oxigênio e com o aumento da concentração de vacâncias, e pode ser dado como:

$$r_o = 1,4 \cdot \left[ \left( \frac{2 - \delta}{2} \right) \right] \quad (9)$$

Onde:

- 1,4 é o raio iônico do oxigênio numa estrutura sem vacâncias, em Å e,
- 2-δ está relacionada com a concentração de vacâncias de oxigênio.

Deste modo, o termo  $(r_d/r_o)$  aproxima-se de 1 quando o cátion for coordenado por oito ânions numa estrutura cristalina do tipo fluorita não distorcida. O segundo termo,  $(r_d/r_h)$ , aproxima-se de 1 quando a condutividade iônica dependente da composição for máxima no caso das estruturas do tipo fluorita. O raio iônico dos dopantes pode ser calculado a partir dos seus respectivos raios iônicos, considerando as suas porcentagens na composição.

Nesse estudo, as soluções sólidas estudadas foram:  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ ,  $Ce_{1-x}(Sm_{0,5}Ca_{0,5})_xO_{2-\delta}$  e  $Ce_{1-x}(Sm_{0,936}Cs_{0,060}Li_{0,004})_xO_{2-\delta}$ . Os principais resultados apresentados nesse estudo mostraram que o índice efetivo pode ser considerado com um critério para otimizar a condutividade iônica nas soluções de céria-samária. A condutividade iônica das amostras preparadas aumentou com o aumento do índice efetivo.

Em outro trabalho, no mesmo ano, Mori, Ikegami, Yamamura e Atake<sup>[51]</sup> aplicaram o índice efetivo para os sistemas  $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0,125; 0,15; 0,175; 0,2$  e  $0,25$  e  $M = Sm$  ou  $La$ ), para o sistema  $(Y_{1-x}Ce_x)_2O_3$  ( $x = 0,25$  e  $0,30$ ), para os sistemas  $(Y_{1-x}La_xSr_{0,025}Ce_{0,25})_2O_3$  ( $x = 0,05; 0,10$  e  $0,15$ ),  $Ce_{1-x}(Sm_{0,5}Ca_{0,5})_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0,175; 0,20; 0,225$  e  $0,25$ ), e para o sistema  $Ce_{0,825}(La_{1-x}Sr_x)_{0,175}O_{2-\delta}$ , ( $x = 0,1; 0,2$  e  $0,4$ ). Os resultados indicaram que foi possível a utilização do índice efetivo para aumentar a condutividade iônica dos compostos à base de ítria, considerando a estrutura cristalina do tipo C predominante. Houve um aumento na condutividade iônica desse compostos com o aumento do índice efetivo. As amostras de céria dopada/co-dopada preparadas

com base no índice efetivo também apresentaram aumento na condutividade iônica com o aumento do índice efetivo.

Em 2001, Mori, Lee, Li, Ikegami, Auchterlonie e Drennan <sup>[52]</sup> aplicaram o conceito do índice efetivo para sistemas à base de ítria (estrutura tipo C) com o intuito de aumentar a capacidade eletrolítica desses materiais e diminuir os excessivos níveis de vacâncias de oxigênio. A utilização do índice efetivo mostrou que o mesmo tende à formação de estruturas do tipo fluorita, sendo que os compostos com maiores valores de índice efetivo apresentaram uma mistura de fases tipo C e fluorita. Como esperado pelos autores, a condutividade elétrica dessas amostras aumentou com o aumento do índice efetivo, o mesmo ocorrendo com o número de transferência iônico. Esse aumento foi atribuído ao aumento da condutividade iônica, como resultado da fase fluorita "sugerida pelo índice efetivo".

Em 2002 Mori, Drennan, Lee, Li e Ikegami <sup>[53]</sup> aplicaram o conceito do índice efetivo para os sistemas céria-samária e céria-lantânia para otimizar e testar esses compostos nas condições de operação de células a combustível (SOFC). Os pós foram preparados por precipitação, calcinados entre 800 e 1000 °C por 1 h ao ar e sinterizados entre 1450 e 1550 °C por 4 h. Os resultados indicaram que, assim como para os sistemas já estudados pelos mesmos pesquisadores, a condutividade iônica aumenta com o aumento do índice. Além disso, verificaram que a energia de ativação das espécies com índice efetivo elevado é menor do que a das espécies com menor índice. Concluindo, os autores sugerem que o índice efetivo pode ser utilizado como uma ferramenta para o desenvolvimento de eletrólitos de alta qualidade.

## Capítulo 4: Materiais e Métodos

### I. Precursores

Os materiais utilizados na síntese de  $Ce_{0,85}Y_{0,15}O_{2-\delta}$  (CeY) foram os nitratos de cério hexahidratado (99,999% e 99,99% - Aldrich, e 99,9% - Strem Chemicals) e o óxido de ítrio (99,99% - Sigma Chemical Company) previamente transformado em nitrato de ítrio.

A transformação do óxido de ítrio em nitrato foi feita pela adição do óxido a uma solução aquosa de ácido nítrico, sob aquecimento e agitação. Para controlar a concentração e pH desta solução durante todas as sínteses, foi preparada uma solução estoque de nitrato de ítrio. A concentração foi calculada a partir da gravimetria da mesma.

Na síntese das cerâmicas à base de céria com dupla dopagem, foram utilizados o nitrato de cério hexahidratado (99,99%, Aldrich), a solução estoque de nitrato de ítrio preparada a partir do óxido de ítrio (99,99%, Sigma Chemical Company), o óxido de praseodímio,  $Pr_6O_{11}$  (99,9%, Aldrich) previamente transformado em nitrato de praseodímio, o nitrato de térbio (99,9% - Alpha Aesar) e o óxido de disprósio (99% - Merck) também transformado em nitrato de disprósio.

As transformações dos óxidos em nitratos foram realizadas pela adição do óxido a uma solução aquosa de ácido nítrico, sob aquecimento e agitação. O controle da concentração de cada solução foi feito a partir da gravimetria das mesmas.

Os demais reagentes utilizados, como o hidróxido de amônio e o ácido oxálico são de grau analítico.

## II. Técnicas de Síntese

Os pós cerâmicos de céria-íttria foram obtidos por duas técnicas: precipitação simultânea (ou co-precipitação) e sol-gel inorgânica. A co-precipitação foi feita tanto pela adição de ácido oxálico, como pela adição de hidróxido de amônio a fim de verificar o efeito do agente precipitante para a seleção da rota a ser utilizada.

Para essas duas rotas (co-precipitação dos hidróxidos e co-precipitação dos oxalatos), inicialmente foram misturadas as duas soluções contendo os cátions de interesse para a sua homogeneização. A adição da solução de cátions sobre o agente precipitante formou um precipitado nos dois casos. Durante a precipitação o pH da solução foi mantido constante de acordo com o agente precipitante utilizado.

Após a precipitação, o precipitado foi disperso, filtrado e lavado com soluções aquosas de hidróxido de amônio ou somente com água deionizada dependendo do agente de precipitação. Após a lavagem com soluções aquosas, o precipitado foi desidratado utilizando álcool etílico (absoluto) e álcool iso-propílico (P.A.), sendo em seguida disperso em álcool *n*-butílico (P.A.). Essa dispersão foi destilada utilizando um roto-evaporador. A evaporação foi feita até secagem parcial do precipitado, e este seco totalmente em estufa a 45 °C por cerca de 120 h. A roto-evaporação é um dos métodos utilizados para a remoção de misturas azeotrópicas de um meio.

As misturas azeotrópicas são compostas por dois ou mais componentes que apresentam temperatura de ebulição constante, diferente da temperatura de ebulição dos componentes que as constituem. Neste caso, para remover água, tanto de cristalização quanto superficial, o precipitado lavado foi disperso em álcool *n*-butílico. A água e o álcool *n*-butílico formam uma mistura azeotrópica contendo 44,5% em massa de água no azeótropo. A temperatura de ebulição do azeótropo é 93 °C, e do álcool *n*-butílico é 117 °C. Assim, ao aquecer essa mistura, inicialmente será evaporada a mistura azeotrópica, em seguida algum traço de água remanescente no sistema e por fim o álcool *n*-butílico.

No caso da técnica sol-gel, assim como na rota da co-precipitação, inicialmente foram misturadas as duas soluções contendo os cátions de interesse

para a sua homogeneização. A precipitação foi feita utilizando como agente precipitante o hidróxido de amônio e água oxigenada 30 volumes. A precipitação foi feita de forma inversa, e gota a gota. O precipitado formado foi lavado com uma mistura de água/água oxigenada e filtrado. Em seguida, o precipitado foi disperso em água e feito o condicionamento na proporção 1:1 de  $H^+$  :  $Ce^{4+}$ . Após o tratamento ácido, a dispersão foi colocada em estufa para a sua gelificação e secagem. A técnica sol-gel inorgânica utilizada neste trabalho está baseada em trabalhos da literatura [26, 37,40].

Depois de secos os materiais foram desaglomerados em almofariz de ágata, calcinados e feita a análise dos pós obtidos. A temperatura de calcinação foi escolhida com base nos resultados de análises térmicas. Após a calcinação, os pós foram compactados na forma de pastilhas. A compactação foi feita numa prensa uniaxial Skay, utilizando uma matriz de aço inoxidável de 10 mm de diâmetro, com pressão de 98 MPa por 30 s. Os tratamentos de sinterização foram realizados num forno resistivo Lindberg, tipo caixa, com taxa de aquecimento e resfriamento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os diagramas de blocos para as metodologias descritas acima são apresentados na figura 8.

Parâmetros como concentração das soluções iniciais dos cátions, pH de precipitação, velocidade de gotejamento e formas de lavagens, foram fixados com base em dados da literatura [29, 35, 54-55] e ensaios previamente realizados, para cada técnica.

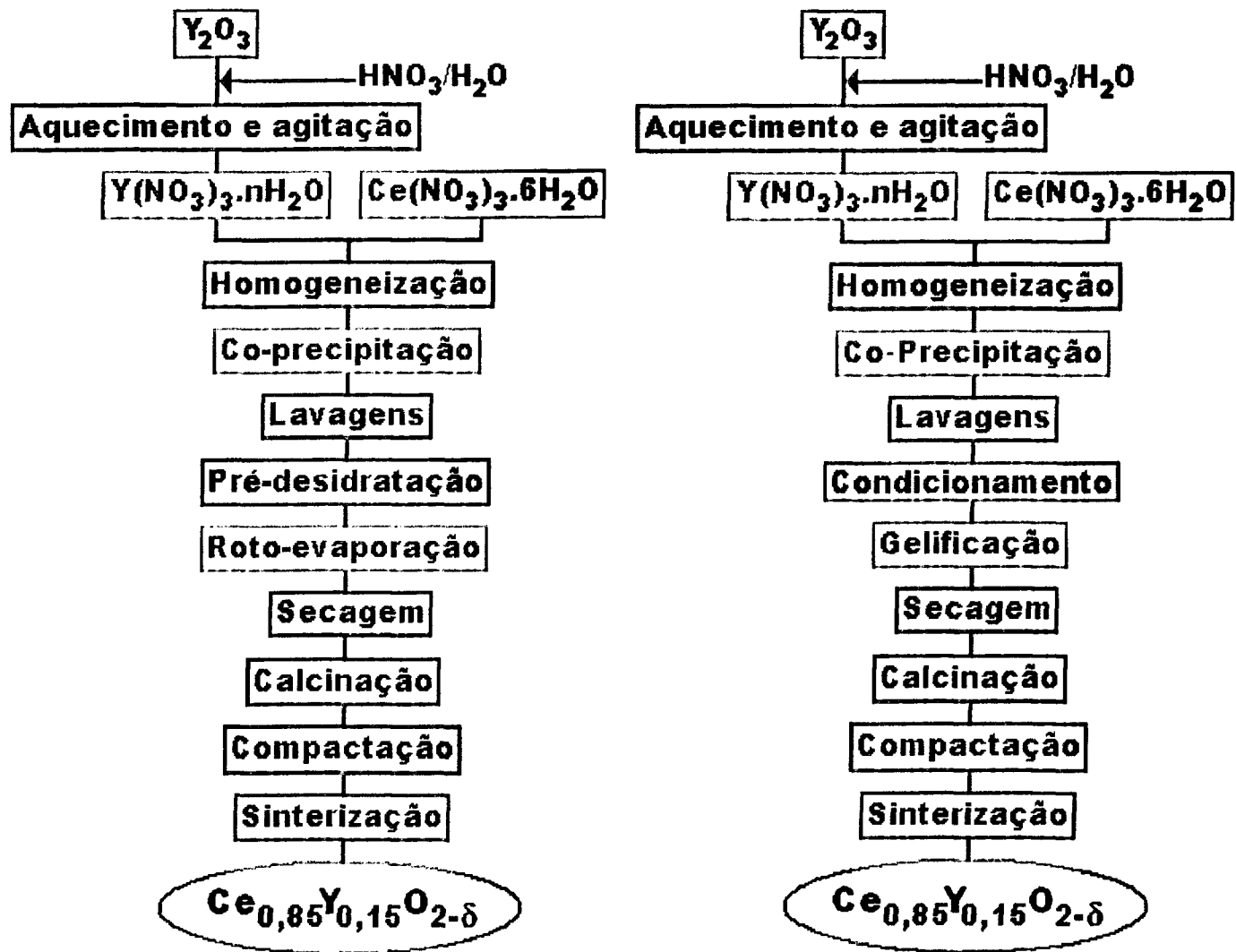


Figura 8: Diagramas de blocos das metodologias utilizadas para as sínteses de céria-íttria. Co-precipitação à esquerda, sol-gel à direita.

As sínteses das cerâmicas com dupla dopagem foram realizadas considerando os resultados obtidos na síntese de céria-íttria. O procedimento experimental foi essencialmente o mesmo, utilizando três soluções iniciais dos precursores ao invés de duas, como anteriormente. Além da síntese baseada nos resultados obtidos, optou-se, no caso da co-dopagem com praseodímia, pela mistura do óxido co-dopante, como recebido, ao pó de céria-íttria previamente sintetizado. A motivação para este desdobramento foram os resultados discordantes da literatura, onde dados obtidos tanto pela co-precipitação quanto pela mistura de pós foram comparados, sem qualquer menção quanto a possíveis diferenças na microestrutura das cerâmicas sinterizadas. Na figura 9 são apresentados os diagramas de bloco para as duas metodologias adotadas.

A figura 9 mostra os diagramas de blocos destas metodologias. Foram preparadas soluções sólidas,  $Ce_{0,85}Y_{(0,15-x)}Pr_xO_{(2-\delta)}$ , para  $x = 0,02$  e  $0,06$ . Os parâmetros de síntese foram mantidos constantes em todos os ensaios realizados.

No caso da dupla dopagem com térbia ou com disprósia, os pós foram produzidos apenas pela técnica previamente estabelecida (co-precipitação). Para a co-dopagem com óxido de térbio, foram preparadas soluções sólidas de  $Ce_{0,85}Y_{(0,15-x)}Tb_xO_{(2-\delta)}$ , para  $x = 0,02$  e  $0,06$ . No caso da  $Ce_{1-x}(Y_{0,5}Dy_{0,5})_xO_{2-\delta}$  foram preparadas soluções sólidas para  $x = 0; 0,010; 0,030; 0,045; 0,065, 0,080$  e  $0,150$ . Os parâmetros de síntese foram mantidos constantes em todos os ensaios realizados. Para a elaboração de corpos de prova cilíndricos foram utilizados os procedimentos de compactação e sinterização de forma similar aos das amostras de céria-íttria. Além disso, nesses casos, para efeito de comparação e também padronização, todas as análises foram feitas tanto com as amostras co-dopadas como também para uma amostra padrão de céria-íttria.

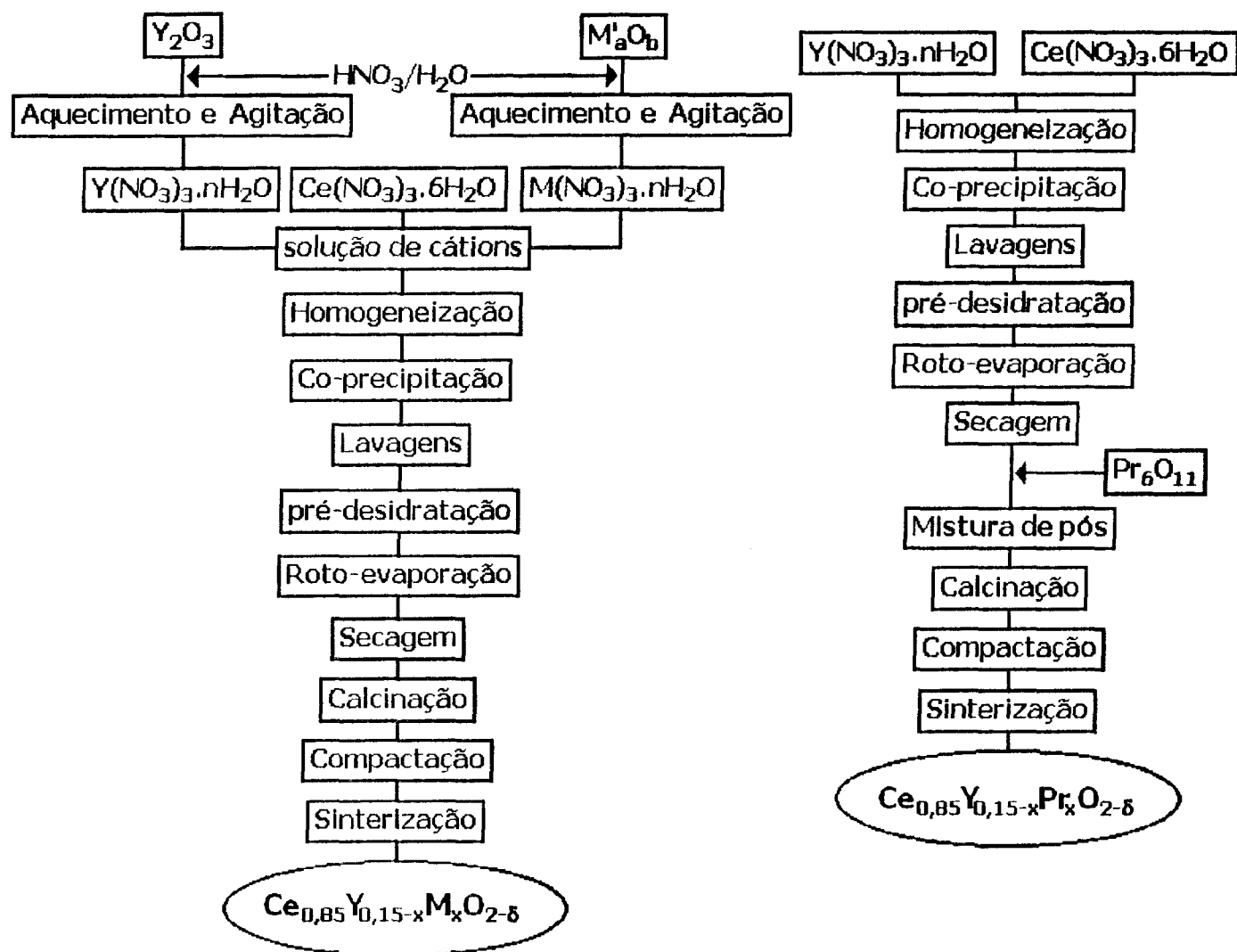


Figura 9: Diagramas de blocos das metodologias de síntese das cerâmicas co-dopadas. Co-precipitação (esquerda) e mistura (direita). Na figura da co-precipitação (à esquerda),  $M' = Pr$  ou  $Dy$ ,  $M = Pr$  ou  $Tb$  ou  $Dy$ .

### III. Técnicas de Caracterização

A caracterização dos pós produzidos bem como dos corpos de prova compactados e sinterizados foi realizada por diversas técnicas de análise. As condições de análise utilizadas neste trabalho são apresentadas a seguir.

#### Análises Térmicas

As medidas de perda de massa (análise termogravimétrica – TG) e de diferença de temperatura entre uma amostra e um padrão (análise térmica diferencial – DTA) foram realizadas simultaneamente utilizando um equipamento Netzsch, modelo STA409 (FAPESP nº 95/05172-4).

As condições para as análises foram: razão de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até a temperatura de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e razão de resfriamento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , até a temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de ar sintético. Para as análises térmicas diferenciais foi utilizada  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Alumalux, Alcoa) como material de referência. Além disso, foi feita a curva de correção para estas análises.

#### Microscopia Eletrônica de Varredura

O tamanho e a forma das partículas e/ou aglomerados de partículas nos pós calcinados foram observados num microscópio eletrônico de varredura, modelo XL30, Philips.

Para a observação desses pós, inicialmente foi feita uma dispersão do material em álcool iso-propílico. Uma pequena alíquota foi retirada da suspensão e depositada sobre o porta-amostra apropriado. Após a secagem da suspensão sobre o porta-amostra, foi aplicado um recobrimento de ouro por sputtering.

#### Difratometria de raios X

A verificação da cristalinidade e a análise de fases foram feitas num difratômetro Bruker - AXS, modelo D8 Advance (FAPESP nº 96/09604-9). As análises foram realizadas com o material seco, calcinado e nos corpos de prova obtidos após a sinterização utilizando a radiação  $K\alpha$  do cobre, com  $\lambda$  de

1,54056 Å, no intervalo de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  com varredura de  $0,05^\circ$  por 2 s, a 40 kV e 40 mA.

Nos ensaios para determinação do tamanho médio de cristalito, as análises foram feitas no intervalo de  $25^\circ \leq 2\theta \leq 31^\circ$  com varredura de  $0,01^\circ$  por 5 s, a 40 kV e 40 mA. Assim, os valores obtidos referem-se à reflexão (111) mais intensa da matriz de céria. Essa determinação foi feita utilizando a equação de Scherrer [22]:

$$t = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\sqrt{(B_s^2 - B_{Si}^2)} \cdot \cos \theta_s} \quad (10)$$

onde:

- $t$  é o tamanho de cristalito, em Å;
- $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente, em Å;
- $B_s$  é a largura à meia altura do pico da amostra, em radianos;
- $B_{Si}$  é a largura à meia altura do pico do material padrão, em radianos e
- $\theta_s$  é o ângulo de Bragg.

Como padrão foi utilizado pó de silício de alta pureza. Foi assumido que a forma do pico analisado pode ser representada por uma Gaussiana.

Um exemplo de como o tamanho médio de cristalito foi calculado neste trabalho pode ser visualizado na figura 10.

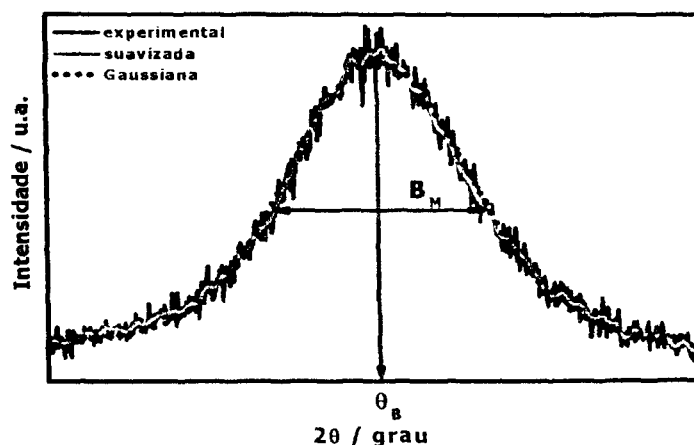


Figura 10: Esquema de um difratograma de raios X (modo "step scan") para cálculo do tamanho médio de cristalito.

Assim, para o cálculo do tamanho médio de cristalito foram obtidos os difratogramas das amostras na faixa escolhida, a curva obtida foi suavizada, para eliminar os ruídos, e por fim obtida a Gaussiana da curva suavizada. Com a curva Gaussiana, foram obtidos os valores do ângulo de Bragg e da largura à meia altura do pico escolhido. Com esses dados da amostra e do padrão e utilizando a equação 10, foi calculado o valor do tamanho médio de cristalito.

### Densidade Aparente

As medidas de densidade aparente dos corpos de prova sinterizados foram feitas pelo método hidrostático (Princípio de Arquimedes). Para essas medidas, as amostras foram colocadas em água destilada e "fervidas" por 2 h. Após o resfriamento foram feitas as medidas das massas imersa e úmida das amostras sendo em seguida secas em estufa a 110 °C, resfriadas em dessecador e feita a medida de massa seca. Com esses dados, e o valor da densidade da água na temperatura de medida, foram calculados os valores de densidade aparente ( $d_H$ ) segundo a equação (11):

$$d_H = \frac{m_s}{(m_u - m_i) / d_{H_2O}} \quad (11)$$

Onde:

- $m_s$  = massa seca;
- $m_u$  = massa úmida;
- $m_i$  = massa imersa
- $d_{H_2O}$  = é a densidade da água na temperatura de medida.

Para essas determinações foi utilizado um sistema de medidas de densidade, numa balança Mettler digital, modelo AG 245.

Para efeito de comparação, foi determinada a densidade teórica dos eletrólitos estudados através da regra da mistura. Supondo a composição  $CeO_2$  : x%  $YO_{1,5}$  : z%  $MO_{2-\delta}$ , a determinação foi feita segundo a equação:

$$d_{th} = \frac{(1 - x - z) * d_{CeO_2} + x * d_{YO_{1,5}} + z * d_{MO_{2-\delta}}}{100} \quad (12)$$

Onde:

$d_{th}$  = densidade teórica;

$x$  e  $z$  = concentração dos dopantes em % massa;

$d_{CeO_2}$  = densidade do óxido de cério IV;

$d_{YO_{1,5}}$  = densidade do óxido de ítrio;

$d_{MO_{2-\delta}}$  = densidade do óxido do metal co-dopante.

Neste trabalho, os valores de densidade utilizados para este cálculo foram extraídos das fichas ICDD, e são apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Valores de densidade dos óxidos segundo as fichas ICDD.

óxido	ficha ICDD	$d_{th} / g.cm^{-3}$	estrutura cristalina
CeO <sub>2</sub>	34-0394	7,215	cúbica Fm3m
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43-0661	5,140	cúbica Fm3
PrO <sub>2</sub>	24-1006	7,326	cúbica Fm3m
TbO <sub>2</sub>	47-1269	8,931	cúbica Fm3m
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22-0612	8,169	cúbica Ia3

### Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro Renishaw Raman Microscope System 3000 acoplado a um microscópio Olympus BH-2 e a um detector CCD (Wright, 600x400 pixels) resfriado por Peltier do Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (FAPESP nº 94/5929-5). Foi utilizada a radiação excitante em 632,8 nm de um laser de He-Ne (Spectra Physics, modelo 127). Os espectros foram obtidos na faixa de 250 a 1000 cm<sup>-1</sup> tanto dos pós seco e calcinado, como das pastilhas sinterizadas. Nestes casos, os espectros foram obtidos ou na superfície de fratura

polida ou na área superficial do compacto (vide figura 11). A análise dos espectros foi feita de forma comparativa aos dados da literatura. No caso da céria nominalmente pura foram determinados os modos vibracionais ativos no Raman através da análise do grupo fator (Anexo II).

### **Espectroscopia de Impedância**

Medidas elétricas por espectroscopia de impedância foram realizadas num analisador de impedância Hewlett Packard 4192A conectado via HPIB, a um controlador HP série 900 (FAPESP nº 92/02962-6). Como material de eletrodos foi utilizada prata coloidal aplicada nas superfícies das amostras, e tratadas termicamente para eliminação da resina e fixação das partículas metálicas. As medidas foram realizadas ao ar, numa determinada faixa de temperatura, na faixa de frequência entre 5 Hz e 13 MHz. As medidas foram feitas numa câmara porta-amostras (de inonel) que permite medir três amostras numa mesma seqüência experimental. A análise dos diagramas foi feita com programa disponível no laboratório <sup>[56]</sup>. Uma breve descrição da técnica de espectroscopia de impedância é apresentada no anexo III.

### **Microscopia Eletrônica de Varredura**

Para a observação das pastilhas sinterizadas, as mesmas foram seccionadas. Com cuidado, as secções das cerâmicas foram fixadas sobre o porta-amostra com o auxílio de uma "cola" de prata. O contato entre a superfície da amostra e o porta-amostra foi feito com a cola de prata. Após a secagem, foi aplicado um recobrimento de ouro por sputtering. Para determinação do tamanho médio de grãos, as amostras foram embutidas em resina, polidas e atacadas termicamente a uma temperatura fixa (entre 50 °C e 100 °C abaixo da temperatura de sinterização) por um tempo fixo (entre 30 e 60 min). Para a observação dessas amostras, as mesmas foram recobertas com ouro, por sputtering. A determinação foi realizada nas secções das amostras. As observações foram feitas num microscópio eletrônico de varredura, modelo XL30, Philips, ou num microscópio modelo LEO 440I, da Oxford, do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (FAPESP nº 95/5635-4).

A determinação do tamanho médio de grãos foi feita pelo método de Mendelson [57], ou método dos interceptos. O tamanho médio de grãos ( $G$ ) é dado pelo produto entre a média dos interceptos medidos e uma constante de proporcionalidade. A equação para a determinação do tamanho médio de grãos é dada por:

$$G = 1,56.\bar{e} \quad (13)$$

onde:

$G$  = tamanho médio de grãos;

$\bar{e}$  = distância média dos interceptos.

A análise da composição química em micro-regiões pela técnica da espectroscopia de energia dispersiva das amostras contendo praseodímia foi feita num microscópio eletrônico de varredura, modelo JXA 6400, Jeol, do Centro de Tecnologia da Marinha São Paulo (CTMSP). Neste caso, as amostras foram fraturadas, as superfícies de fratura polidas e atacadas termicamente, analogamente ao processo utilizado para a determinação do tamanho médio de grãos. As amostras foram recobertas com ouro, por sputtering e observadas em microscópio eletrônico de varredura. A voltagem de aceleração foi de 20 keV. No caso da amostra padrão, a análise foi feita em duas seções: uma análise foi feita na superfície de fratura polida (A), e a outra na área superficial (B), segundo o esquema:

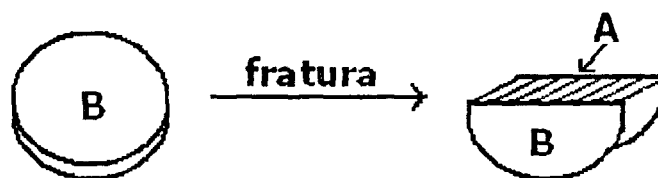


Figura 11: Esquema das superfícies observadas em microscópio eletrônico de varredura. Na figura, A = superfície de fratura polida, B = área de superfície do compacto.

Nos casos das amostras padrão ( $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ ), as superfícies foram polidas, atacadas termicamente a 1400 °C por 45 min e recobertas com carbono, por sputtering. Nestes casos, as análises por espectroscopia de energia dispersiva foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30, da Philips.

## Capítulo 5: Resultados e Discussão

Neste capítulo serão descritos os principais resultados obtidos, divididos em quatro partes. Na primeira serão mostrados e discutidos os resultados decorrentes do estudo das técnicas de síntese da céria-íttria, que levaram à escolha do método mais adequado. Na segunda, serão explorados os resultados da dupla dopagem com praseodímia, considerando, ainda, a forma de adição do co-dopante e o seu teor. Na terceira parte, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para a co-dopagem com térbia. Na última parte serão mostrados e discutidos os resultados do estudo do efeito do índice efetivo na condutividade elétrica, utilizando a disprósia como co-dopante.

### I. $Ce_{0,85}Y_{0,15}O_{2-\delta}$

#### A. Aspectos Gerais

##### Co-precipitação dos oxalatos (CP-ox)

A co-precipitação dos oxalatos produz um precipitado fino, de cor branca. O precipitado após a secagem em estufa apresenta-se na forma de um pó fino, que após a calcinação adquire uma coloração amarela pálida, sendo o mais claro das três rotas. Esta rota tem baixo rendimento, cerca de 55%.

##### Co-precipitação dos hidróxidos (CP-hd)

A co-precipitação dos hidróxidos produz um precipitado gelatinoso, de cor ocre-roxeadado. Após a secagem do precipitado em estufa, o mesmo apresenta-se na forma de aglomerados fracos, que facilmente são "quebrados". O pó, após a calcinação, adquire coloração amarela mais intensa que a da rota CP-ox. Esta rota apresenta elevado rendimento, cerca de 90%.

##### Técnica sol-gel Inorgânica (SG)

A técnica sol-gel produz um precipitado semelhante ao da rota CP-hd. No entanto, ao adicionar  $H_2O_2$ , o precipitado torna-se vermelho intenso, devido à formação de um precipitado envolvendo o íon cério na forma  $3+$  <sup>[58]</sup>. Durante a

gelificação, a suspensão muda de cor do vermelho para o amarelo. Após a secagem do gel, o material apresenta aglomerados grandes e densos, sendo necessário desaglomerá-lo em almofariz de ágata antes do tratamento de calcinação. Após a calcinação, o pó adquire coloração amarela intensa. Essa rota também apresenta elevado rendimento, cerca de 90%.

### B. Caracterização

Os difratogramas obtidos dos pós produzidos após secagem, e antes de serem calcinados são apresentados na figura 12.

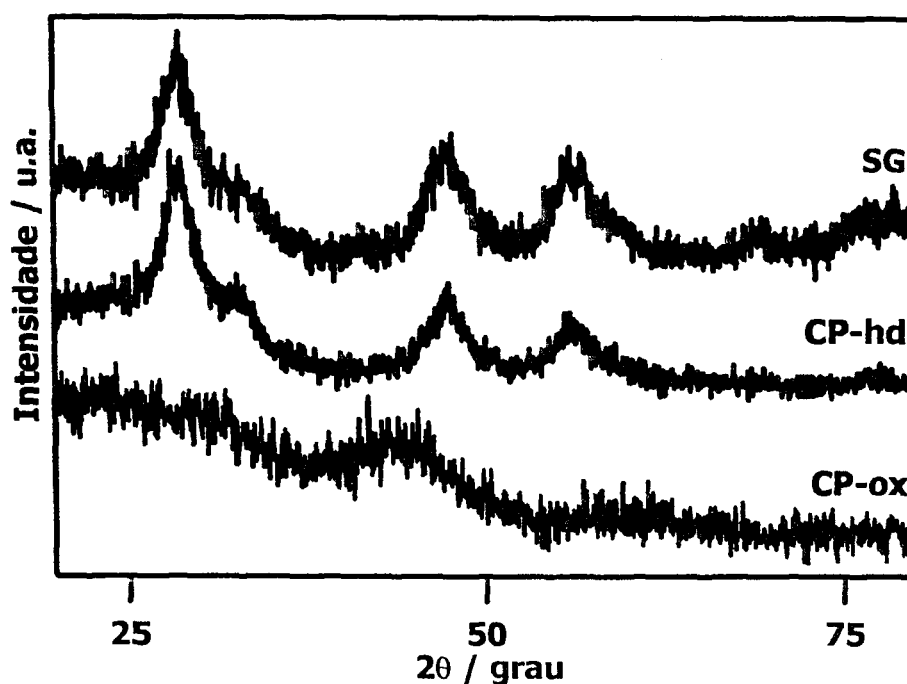


Figura 12: Difratogramas de raios X das amostras secas produzidas pelas rotas CP-ox, CP-hd e SG.

A figura 12 mostra que os materiais produzidos pelas rotas CP-hd (co-precipitação dos hidróxidos) e SG (sol-gel) produzem compostos cristalinos, sendo que os picos presentes são aparentemente relacionados com a fase cúbica da céria (ICDD – 34-0394). Entretanto a fase cúbica da ítria (ICDD - 43-0661) apresenta picos muito próximos aos da céria, e a baixa cristalinidade observada nos difratogramas dificulta uma identificação mais precisa dos planos cristalográficos. Ao contrário do esperado, a rota CP-ox (co-precipitação dos

oxalatos) não produz um composto cristalino, como observado na referência [29]. Sabe-se que a perda da cristalinidade deve estar relacionada com a lavagem com álcool iso-propílico já que esta acarreta uma diminuição do tamanho médio de partículas [59]. Na referência [29], os autores não realizam a etapa de desidratação, não ocorrendo, portanto a perda da cristalinidade.

As curvas de análises térmicas obtidas para cada rota de síntese são apresentadas a seguir.

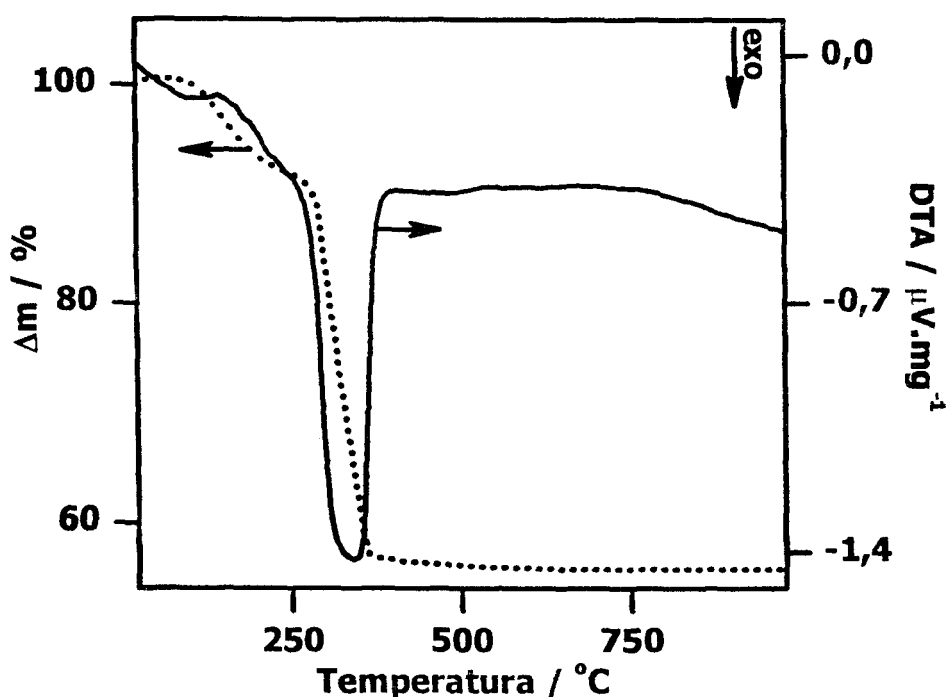
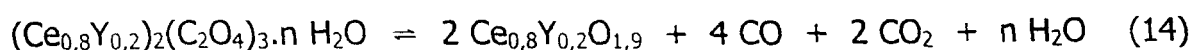


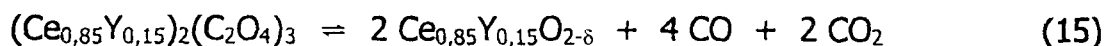
Figura 13: Curvas TG/DTA para a amostra preparada pela rota CP-ox.

A figura 13 mostra as curvas TG e DTA para o material preparado pela co-precipitação dos oxalatos (CP-ox). A perda de massa experimental neste caso é de 46,1% e está relacionada com decomposição dos oxalatos formando  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Na referência [29], os autores sugerem que a reação entre a solução de cátions e o ácido oxálico produz a solução sólida dos oxalatos segundo a equação (14):



Para a equação acima, considerando a perda de massa observada pelos autores da referência [29], o valor de  $n$  é 10 e a perda de massa aproximada é de 55%.

No caso da composição escolhida, e supondo que na etapa de desidratação toda água presente no material tenha sido removida, a equação de decomposição fica:



Calculando a perda de massa a partir da equação (15), tem-se uma perda teórica de 38,2% da massa inicial. No entanto, a perda de massa experimental total até a temperatura de 1000 °C foi de 46,1%. Supondo que o pó obtido não esteja totalmente isento de água, e tomando-se por base a equação (14), tem-se que o valor de  $n$  é aproximadamente 1. Este resultado mostra que a etapa de desidratação reduziu em pelo menos 88% o teor de água no precipitado. Nos estudos das cerâmicas à base de zircônia, foi verificado que a eliminação de água do precipitado é etapa relevante para obtenção de compactos com elevada densificação. Isso porque a presença de água no precipitado promove a formação de aglomerados densos que não se desintegram durante a compactação e impedem a densificação [4]. Assim, é esperado que a redução do teor de água nos precipitados de céria permita a obtenção de cerâmicas densas a temperaturas relativamente baixas.

Na figura 13, a perda de massa do material preparado pela rota CP-ox ocorre em dois estágios: um primeiro entre 100 e 240 °C e um segundo entre 260 e 370 °C. A 400 °C, a perda de massa praticamente torna-se insignificante, o que está de acordo com a curva termogravimétrica do oxalato de cério [60]. O oxalato de cério decompõe em duas etapas: a primeira até temperaturas de 220 °C relativa a perda de água de cristalização e higroscópica, faixa de temperatura na qual a curva DTA apresenta um pico endotérmico; e a segunda etapa entre 263 e 383 °C, relativa a decomposição do oxalato formando CO e CO<sub>2</sub>, em um único caminho, sem a formação de compostos intermediários, comuns em oxalatos de terras raras [61]. No que se refere à curva DTA para esta faixa de

temperatura, a mesma apresenta um pico exotérmico em aproximadamente 330 °C, relacionado com a decomposição dos oxalatos, com formação de CO e CO<sub>2</sub> [61].

Na curva DTA da amostra preparada pela rota CP-ox, o pico exotérmico em 330 °C não se trata de apenas um pico, mas sim, dois, superpostos entre 220 °C e 420 °C. Isso está de acordo com a literatura [62]. Assim, pode-se atribuir o primeiro pico à decomposição dos oxalatos, com a eliminação de CO e CO<sub>2</sub>, e o segundo a oxidação do monóxido de carbono formado [62].

A figura 14 refere-se às curvas TG e DTA para a amostra preparada pela rota da co-precipitação dos hidróxidos.

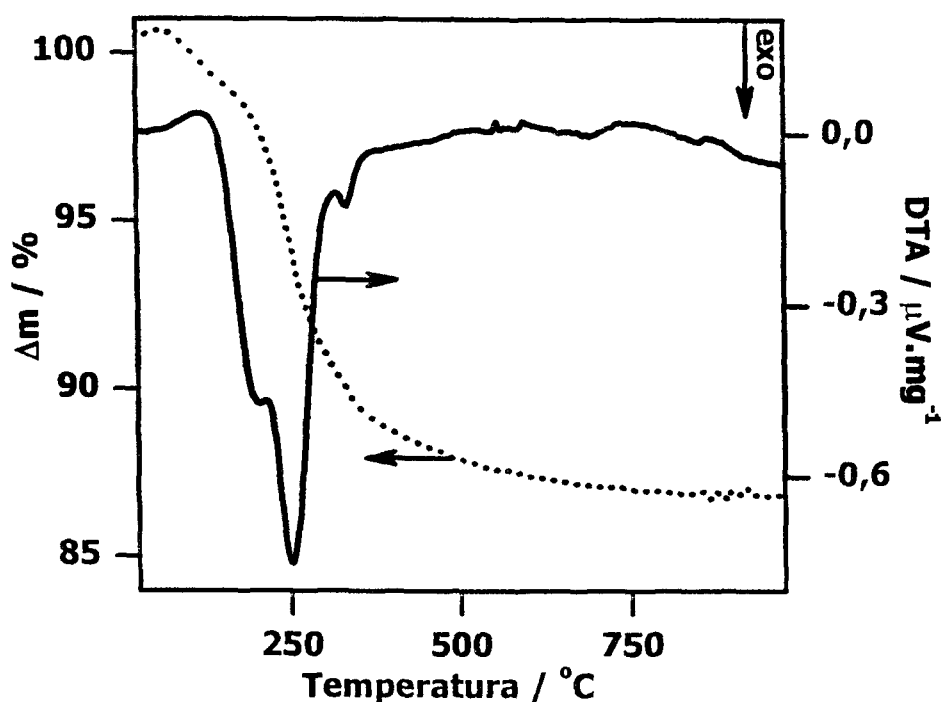
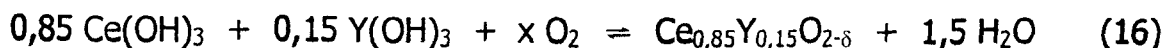


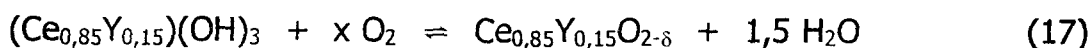
Figura 14: Curvas TG/DTA para a amostra preparada pela rota CP-hd.

Para o material preparado pela rota CP-hd, não foi encontrada na literatura nenhuma informação sobre a formação da solução sólida dos hidróxidos pela reação entre a solução de cátions e a solução aquosa de hidróxido de amônio. Supondo a formação dos hidróxidos de cério e ítrio, na composição desejada, têm-se três possibilidades: uma formando o hidróxido de cério III juntamente com o hidróxido de ítrio; uma segunda, formando hidróxido de cério IV e o hidróxido de ítrio; e finalmente uma terceira, originando uma mistura dos hidróxidos de cério

III e IV juntamente com o hidróxido de ítrio. De acordo com a primeira hipótese, supondo 100% de formação de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , tem-se:



ou ainda essa equação pode ser representada pela equação (17), formando a solução sólida dos hidróxidos:

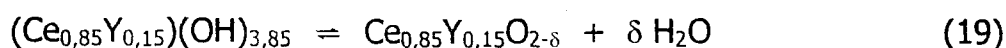


Em ambos casos, a perda de massa teórica calculada seria de 11%.

Se a segunda hipótese for verdadeira, isto é, caso a co-precipitação resulte na formação de 100% de  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ , a equação torna-se:



ou ainda, com a formação da solução sólida:



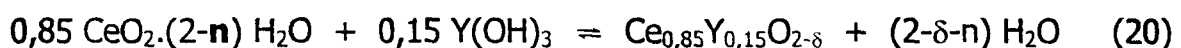
Neste segundo caso, a perda de massa teórica calculada é de 17,5%.

Para a situação de formação de uma mistura dos hidróxidos de cério III e IV, a perda de massa teórica fica estimada entre esses dois valores: 11,0 e 17,5%. No entanto esses valores são válidos quando houver a formação dos hidróxidos, tanto de cério quanto de ítrio, anidros.

Sabe-se que a reação entre uma solução de hidróxido de amônio e uma solução de nitrato de cério III forma um precipitado coloidal gelatinoso do hidróxido correspondente, insolúvel em excesso de precipitante [63]. O hidróxido formado é o  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , de cor branca, que oxida ao ar mudando de cor passando para um composto de cor violeta, relatado como um composto misto do hidróxido de cério III e IV, e finalmente amarelo, referente a formação do hidróxido de cério

IV, ou ainda do óxido hidratado de cério IV [63]. No caso do nitrato de ítrio, quando tratado com hidróxido de amônio há a formação do hidróxido de ítrio [63].

Segundo as observações experimentais, o composto final obtido pela rota CP-hd é predominantemente o hidróxido de cério IV ou o óxido hidratado do mesmo,  $CeO_2 \cdot 2 H_2O$ , já que a cor do precipitado formado final é amarela. Na referência [64] os autores realizaram um estudo da decomposição térmica do hidróxido de cério III, onde verificaram que após a precipitação em meio amoniacal, há formação do hidróxido de cério IV que durante a secagem em estufa, perde água formando o  $CeO_2$ . Assim, após a secagem o pó formado é uma mistura de  $CeO_2$  e  $Ce(OH)_4$ . Deve-se salientar que a formação do óxido hidratado a partir do hidróxido de cério IV, implica a formação de  $CeO_2 \cdot 2 H_2O$  para que não haja perdas da composição ( $Ce(OH)_4 = CeO_2 \cdot 2 H_2O$ ) [63]. No entanto, uma vez formado o óxido hidratado, este poderá variar o seu grau de hidratação de acordo com a umidade do meio. A perda de massa obtida foi de 15,6%. Assim, supondo a formação do óxido hidratado de cério IV juntamente com a formação do hidróxido de ítrio, tem-se:



Nesse caso, o valor para  $n$  é 0,2, o que corresponde a desidratação do óxido de cério formado. Ou seja, a etapa de desidratação não só impediu a hidratação do óxido de ítrio, como removeu uma pequena parte da água de hidratação do óxido hidratado de cério IV. No entanto, parece não ser coerente atribuir toda a diferença da perda de massa apenas a água, já que o pó foi evaporado em meio alcoólico e assim, deve apresentar algum traço de álcool adsorvido na superfície das partículas.

Assim, pode-se supor que a etapa de desidratação permitiu obter pós com baixo teor de água, bem como impediu a adsorção de água na superfície do pó.

Para o material preparado pela rota CP-hd, pode-se observar que a variação de massa também ocorre em duas etapas, uma primeira até a temperatura de 150 °C, e uma segunda entre 150 e 400 °C. Praticamente acima de 500 °C não há perda de massa significativa. Considerando estes resultados,

pode-se dizer que a primeira etapa de perda de massa está relacionada com a eliminação de água de cristalização e/ou higroscópica, o que pode ser confirmado pela presença de um pequeno pico endotérmico na curva DTA, e a segunda etapa, relacionada tanto com a eliminação de álcoois adsorvidos na superfície, como com a formação dos óxidos e eliminação de águas de constituição.

No caso da rota CP-hd, a curva DTA da decomposição dos hidróxidos para a formação dos óxidos apresenta um pico endotérmico seguido de três picos exotérmicos, sendo que o primeiro e o segundo sofrem uma sobreposição. O pico endotérmico ocorre em torno de 110 °C, e deve estar relacionado com a eliminação de água. Já o primeiro pico exotérmico ocorre a 200 °C, o segundo a 250 °C e o terceiro a 330 °C. O primeiro pico exotérmico deve estar relacionado com a decomposição dos hidróxidos, visto que a combustão dos álcoois que por ventura estejam adsorvidos na superfície do material, bem como a eliminação de compostos formados pela reação entre grupos butóxidos ocorrem a temperaturas acima de 250 °C [54-55]. Neste caso, o pico exotérmico a 250 °C, está relacionado com este fenômeno. O terceiro pico, também exotérmico, provavelmente está relacionado com a cristalização dos óxidos formados.

A figura 15 mostra os resultados de análise térmica obtidos para a amostra preparada pela rota sol-gel.

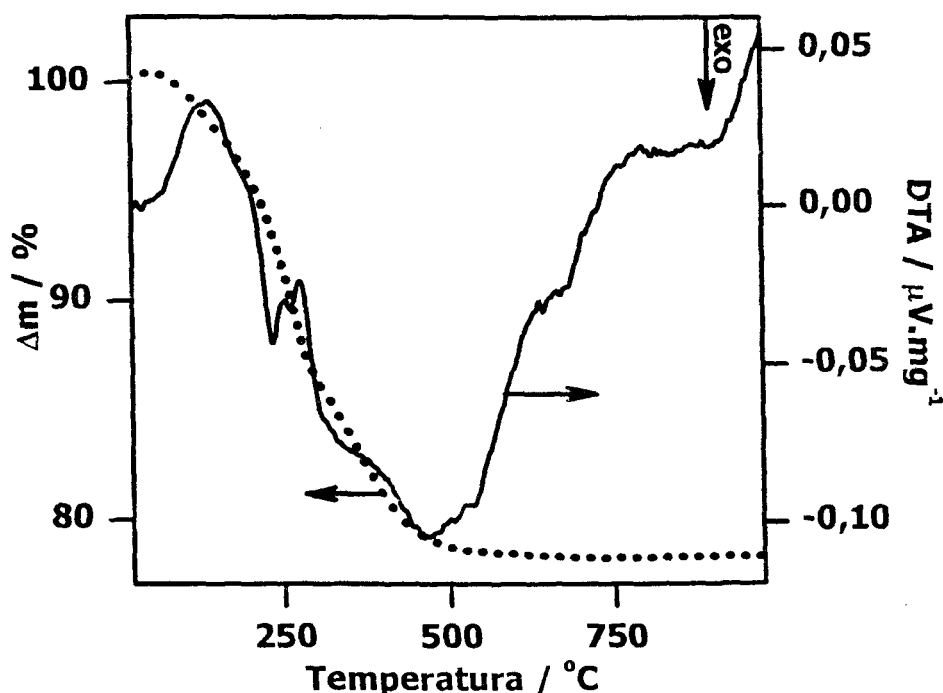


Figura 15: Curvas TG/DTA para a amostra preparada pela rota SG.

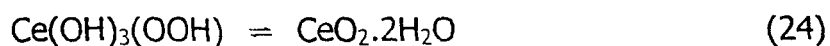
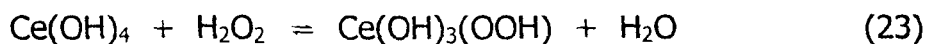
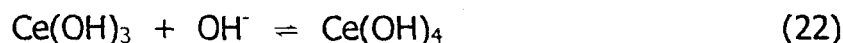
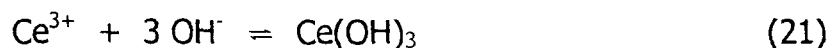
A rota sol-gel (SG) por sua vez, deve apresentar uma perda de massa semelhante à obtida pela rota CP-hd, já que fundamentalmente há formação dos mesmos compostos. No entanto, devido à etapa de condicionamento, no pó seco ainda deve remanescer traços de compostos de nitrato, uma vez que o condicionamento é feito com ácido nítrico. Assim, a sua curva de perda de massa deve ser ligeiramente diferente. Além disso, como por este processo não há uma etapa de desidratação é esperado que haja uma quantidade significativa de água de cristalização.

Analisando a curva TG obtida para o material produzido pela técnica sol-gel pode-se observar que a mesma apresenta três etapas de perda de massa: a primeira entre a temperatura ambiente e aproximadamente 150 °C; a segunda entre 200 e 300 °C e a terceira entre 300 e 450 °C. Acima de 500 °C, semelhante à curva da rota do hidróxidos, a perda de massa é pouco significativa. A perda de massa total nesse caso foi de 23,5%.

No caso da rota sol-gel deve-se salientar alguns fatos importantes [58]:

- a adição da solução de cátions à solução do agente precipitante forma um precipitado inicialmente branco gelatinoso de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ;
- esse precipitado é instável e passa com o tempo a violeta, relacionado à formação de  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ;
- a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao precipitado de  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  torna-o vermelho gelatinoso, relacionado com a formação de  $\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{OOH})$ ;
- este composto por sua vez não é estável, e passa a  $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  com o tempo.

As equações que representam essas reações são:



Um outro fato relacionado à adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  refere-se ao ítrio. Quando uma solução contendo íons ítrio, é tratada com hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio, há produção do peróxido de ítrio hidratado:  $\text{Y}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [63].

Assim, deve-se considerar a seguinte reação para a decomposição do material preparado pela técnica sol-gel:



Para esse caso,  $n = x + y$ . Assim, a perda de massa obtida por esse método dependerá do grau de hidratação dos óxidos hidratados formados. Considerando a perda de massa obtida, 23,5%, tem-se  $n$  igual a 4,3. A maior quantidade de água presente nos materiais produzidos por esta técnica está relacionada com a forma de preparo do mesmo. No caso da técnica sol-gel não é feito nenhum tratamento para eliminação de água. Assim, o material embora esteja "seco", contém água na sua constituição química.

Analisando a figura 15, pode-se observar a presença de 6 picos DTA. O primeiro, endotérmico a 130 °C, o segundo, exotérmico a 230 °C, o terceiro, exotérmico a 260 °C, o quarto, exotérmico a 310 °C, e o quinto, exotérmico a 460 °C, e o último, também exotérmico a 650 °C.

Como descrito anteriormente, como este material não sofreu qualquer tipo de tratamento para eliminação de água, o primeiro pico endotérmico, provavelmente está relacionado com este fenômeno, estando de acordo com a curva TG obtida.

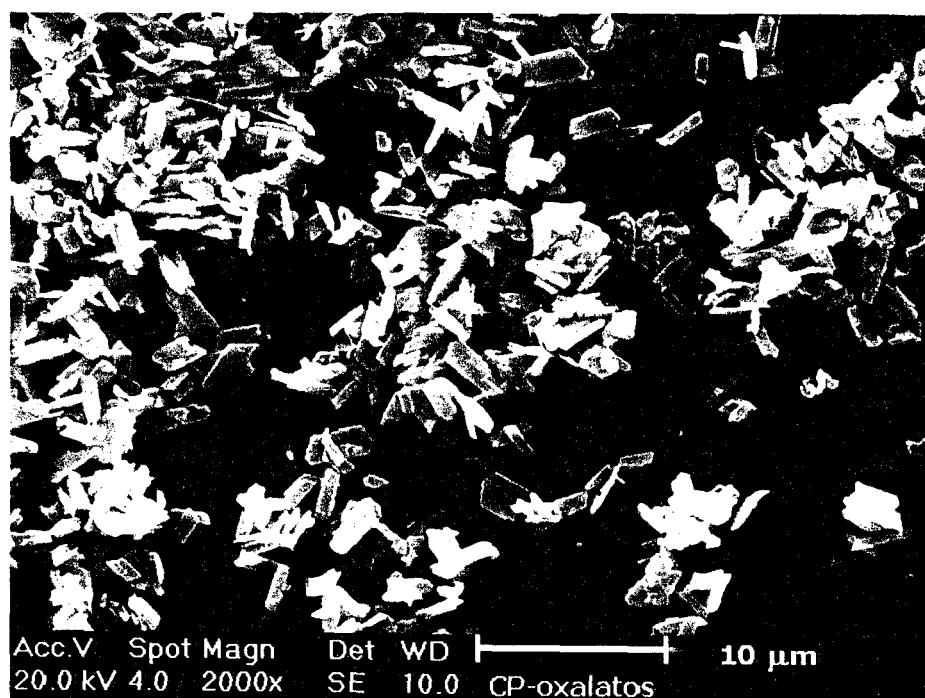
O segundo e o terceiro picos, ambos exotérmicos, devem estar relacionados à decomposição dos grupos nitrato, provenientes do ácido nítrico utilizado para o condicionamento da solução. Neste caso, essa decomposição estaria relacionada tanto a variações de massa como também variações de energia. Sendo assim, atribuir esses picos DTA à decomposição dos grupos nitrato estaria de acordo com a curva TG que apresenta uma mudança na sua inclinação na faixa de temperatura que envolve estas variações de energia.

O quarto pico provavelmente está relacionado com a cristalização do óxido de cério IV, assim como para a rota CP-hd, já que ambos referem-se ao mesmo material, são exotérmicos e ocorrem à mesma temperatura.

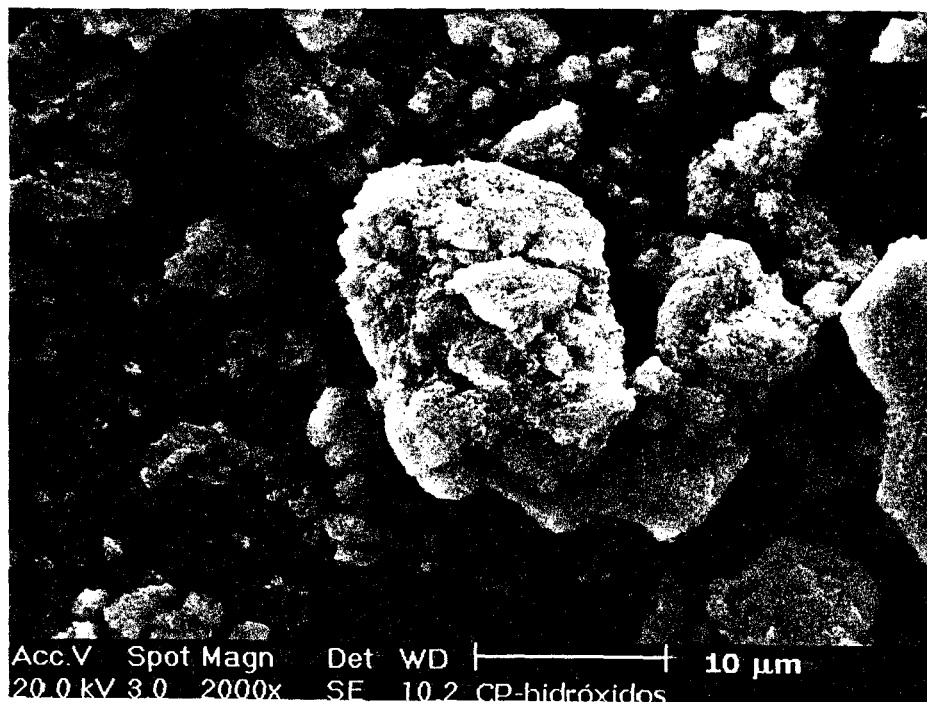
O quinto e o sexto picos, ambos exotérmicos, provavelmente estão relacionados à transformação do  $Y_4O_9$  a  $Y_2O_3$ , estando de acordo com a curva TG do material, já que esta transformação envolve variações mínimas de massa do pó cerâmico.

Com base nos resultados obtidos através das análises térmicas desses materiais, definiu-se a temperatura de 400 °C para a calcinação dos pós obtidos.

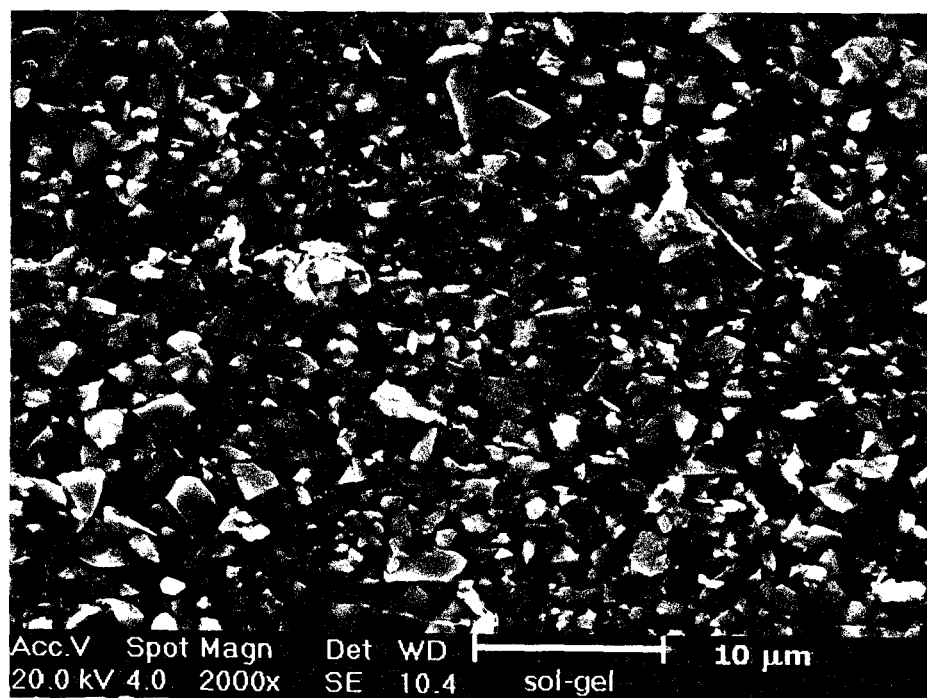
As figuras 16a, 16b e 16c, mostram as micrografias dos pós calcinados produzidos pelas diferentes rotas.



16a)



16b)



16c)

Figura 16: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos materiais produzidos pelas rotas a) CP-ox (oxalatos), b) CP-hd (hidróxidos) e c) SG. Pós calcinados. Aumento de 2000 x.

A observação da solução sólida produzida pela rota CP-ox apresenta pós de formato retangular, como se fossem pequenas lâminas, de tamanho bastante uniforme. Os autores da referência [27], observaram pós obtidos pela mesma técnica, nas mesmas condições, porém sem o uso da etapa de desidratação. O tipo de morfologia apresentado é semelhante ao obtido neste trabalho.

O material produzido pela rota CP-hd quando observado em microscópio eletrônico de varredura, apresenta-se bastante aglomerado, e com uma distribuição de tamanho alargada, com aglomerados pequenos e grandes. O tipo de morfologia observado nas amostras produzidas é semelhante à encontrada para pós de céria preparados por esta rota [65].

A solução sólida produzida pela rota SG, apresenta uma distribuição de partículas bem uniforme, com formato muito irregular semelhante a de polígonos irregulares. Nesse caso, os autores da referência [36] produziram pós de céria pura pela técnica sol-gel inorgânica, similar à utilizada neste trabalho. Os pós obtidos pelos autores apresentam o tipo morfológico semelhante ao observado neste caso.

Esses resultados mostram que os pós produzidos por diferentes rotas apresentam formas e tamanhos aparentemente muito diferentes. A forma e o tamanho das partículas e/ou aglomerados, bem como a resistência mecânica desses influenciam muito na densificação do corpo cerâmico. Sabe-se que pós ultra-finos permitem a sinterização da cerâmica mais rapidamente e/ou a temperaturas inferiores que os pós contendo aglomerados densos [66]. Entretanto, a resistência desses aglomerados não pode ser avaliada pela microscopia eletrônica.

Na figura 17 são apresentados os difratogramas de raios X para as soluções sólidas calcinadas produzidas pelas três rotas.

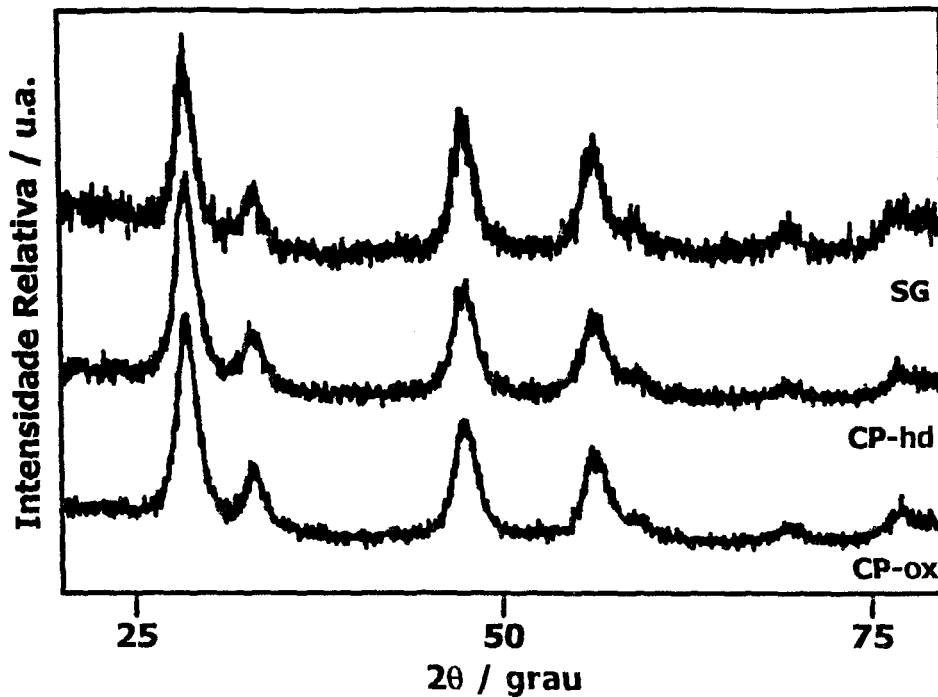


Figura 17: Difratoformas de raios X das amostras calcinadas.

Os difratogramas mostram que o material calcinado a 400 °C é cristalino, independentemente da rota seguida, estando de acordo com os resultados de análises térmicas. Os picos encontrados estão de acordo com a ficha do óxido de cério IV (ICDD – 34-0394), não aparecendo nenhum pico relativo ao óxido de ítrio (ICDD – 43-0661). Além disso, aparentemente as três rotas fornecem tamanhos de cristalito muito parecidos. A determinação do tamanho médio de cristalito, utilizando a equação de Scherrer para o pico de difração referente ao plano (111), fornece os resultados apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Valores do tamanho médio de cristalito para os pós obtidos pelas diferentes rotas de síntese, após calcinação,  $t_c$ , e após sinterização (1400 °C por 6 h),  $t_s$ .

Rota	$t_c$ / nm	$t_s$ / nm
CP-ox	5,84	71,8
CP-hd	5,80	86,9
SG	6,00	91,6

Pode ser observado na tabela 4, que para os materiais calcinados, independentemente da técnica utilizada, foram obtidos pós nanométricos. Além disso, pode-se concluir que o agente precipitante não exerce nenhuma influência neste parâmetro (tamanho médio de cristalito), apesar de influenciar fortemente a morfologia das partículas/aglomerados formados (figura 16). No caso dos pós calcinados, o resultado obtido pela rota CP-hd (hidróxidos) está de acordo com os valores obtidos pela referência [35], que obteve 6 nm para temperatura de calcinação de 500 °C, 22 nm para 700 °C e 43 nm para 900 °C. Esses autores, assim como neste trabalho realizaram a etapa de desidratação com álcool *n*-butílico para produzir pós com maior sinterabilidade. Os autores da referência [26], obtiveram tamanho de cristalito de 21 nm para pós de céria-íttria de mesma composição calcinados a 700 °C, obtidos pela técnica da co-precipitação dos oxalatos. Esses autores não realizam a etapa de desidratação do precipitado formado. No caso da técnica sol-gel (SG) não foram encontrados trabalhos relacionados à síntese de céria-íttria. Porém, Orel <sup>[40]</sup> relata a síntese de filmes de céria pura e céria-estanha, pela técnica sol-gel inorgânica, semelhante à seguida por este trabalho. O tamanho de cristalito obtido nesse caso foi de 6,5 nm, para materiais calcinados a 500 °C.

Os difratogramas de raios X obtidos para os compactos sinterizados a 1400 °C por 6 h são apresentados na figura 18.

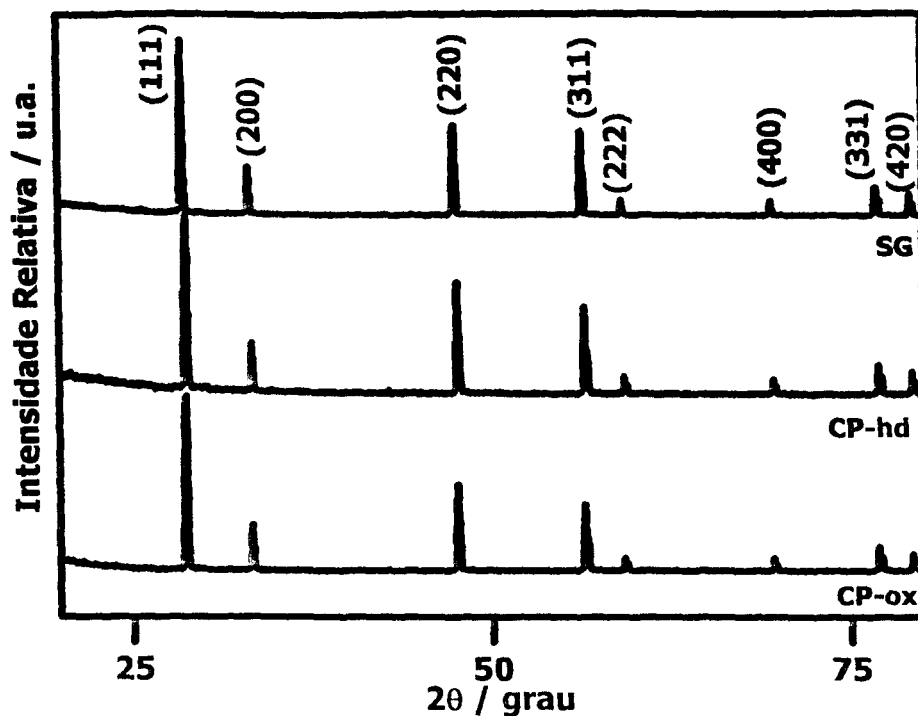


Figura 18: Difratoogramas de raios X das amostras sinterizadas.

Os difratogramas das amostras preparadas pelas três rotas indicam que os corpos cerâmicos apresentam elevada cristalinidade com picos estreitos e relacionados com a fase cúbica da céria (ICDD : 34 – 0394). Não foram observados picos referentes a fases espúrias ou ao  $Y_2O_3$  isolado. No caso das pastilhas sinterizadas, o tamanho médio de cristalito apresentado na tabela 4 é dependente da técnica de síntese, sendo que o menor valor foi obtido para a técnica da co-precipitação. Além disso, verifica-se que o agente precipitante exerce certa influência neste parâmetro.

A figura 19 mostra os espectros Raman obtidos para as amostras preparadas pelas três técnicas, antes e após a sinterização dos materiais a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h.

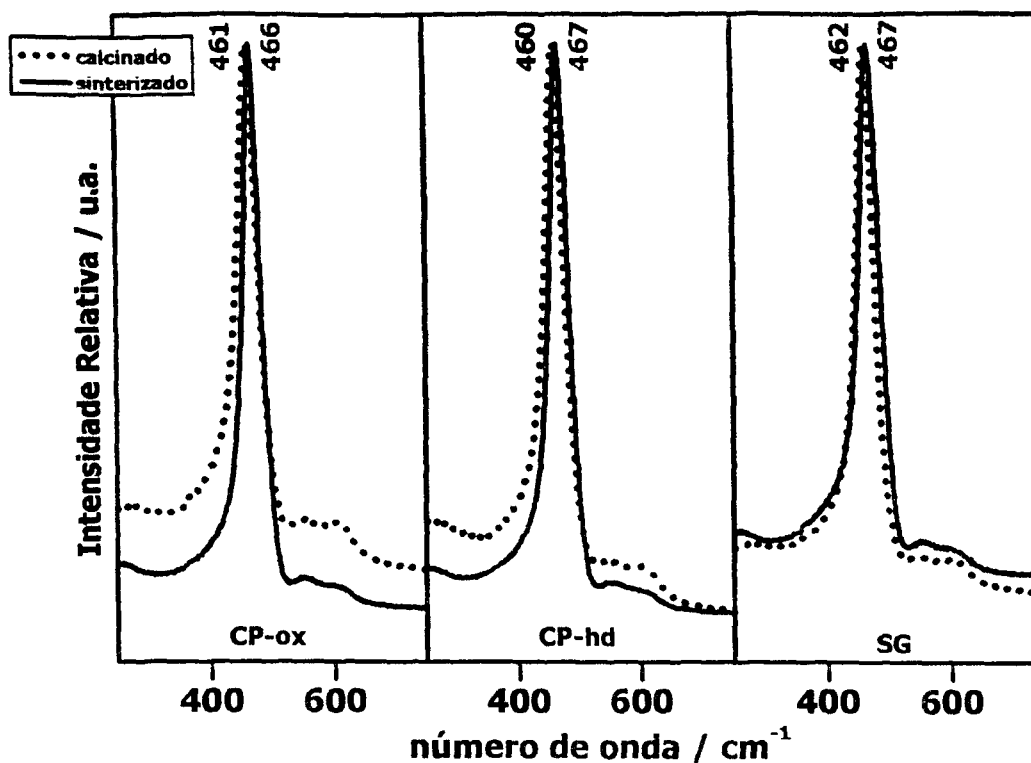


Figura 19: Espectros Raman das amostras: CP-ox, CP-hd e SG.

Na figura 19, os espectros das amostras tanto calcinadas como das sinterizadas apresentam três bandas Raman: uma mais intensa em torno de  $460\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao modo vibracional  $T_{2g}$ , típica da estrutura cúbica da céria, e outras duas, bem menos intensas, entre  $520$  e  $650\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas às vacâncias de oxigênio <sup>[67]</sup>. Deste modo, verifica-se que a estrutura desta solução sólida é cúbica, do tipo fluorita, e que a adição do dopante, no caso, o óxido de ítrio, proporcionou a criação de vacâncias de oxigênio, essenciais para a condutividade iônica do eletrólito sólido.

A determinação da densidade aparente foi feita após a sinterização. As amostras foram sinterizadas em diferentes temperaturas por diferentes tempos. Os valores de densidade obtidos são apresentados nas tabelas 5 e 6. Para efeito de comparação, foi calculado o valor da densidade teórica do sistema céria-ítrio:  $7,003\text{ g.cm}^{-3}$ .

Tabela 5: Valores de densidade aparente em % da densidade teórica para amostras preparadas pelas três rotas, sinterizados a 1400 °C por diferentes tempos. ( $d_{th} = 7,003 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

<b>Tempo / h</b>	<b>CP-ox</b>	<b>CP-hd</b>	<b>SG</b>
2	89,7	91,5	68,0
4	92,7	90,8	65,5
6	97,3	92,3	65,4

Tabela 6: Valores de densidade aparente em % da densidade teórica para amostras preparadas pelas três rotas, sinterizados por 4 h em diferentes temperaturas. ( $d_{th} = 7,003 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

<b>Temperatura / °C</b>	<b>CP-ox</b>	<b>CP-hd</b>	<b>SG</b>
1400	92,7	90,8	65,5
1450	98,0	97,0	73,1
1500	93,0	93,5	66,5

Como mostrado nestas tabelas, pode-se dizer que os materiais preparados por co-precipitação apresentam melhor densificação em relação ao preparado pela técnica sol-gel, independentemente do tratamento térmico realizado. Porém entre as duas rotas de co-precipitação, tomando-se por base apenas a densificação fica difícil escolher uma das rotas, pois ambas apresentam boa densificação da cerâmica.

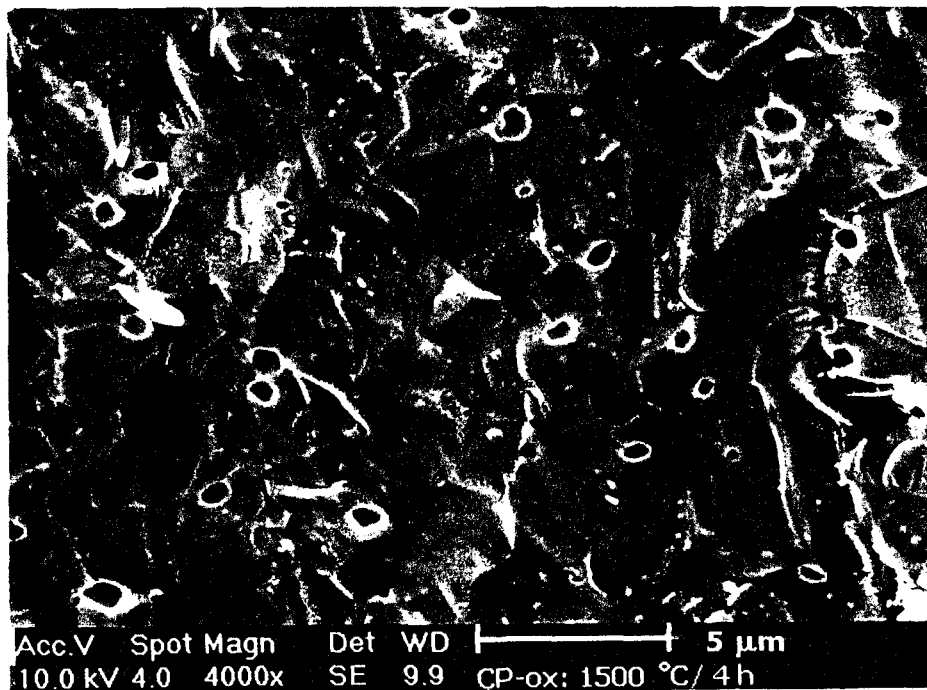
Para efeito de comparação, os dados de algumas referências são mostrados na tabela 7. Nesta tabela, os valores dos autores, foram convertidos para % da densidade teórica considerada neste trabalho ( $7,003 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

Tabela 7: Dados de densidade relativa para diferentes referências bibliográficas.

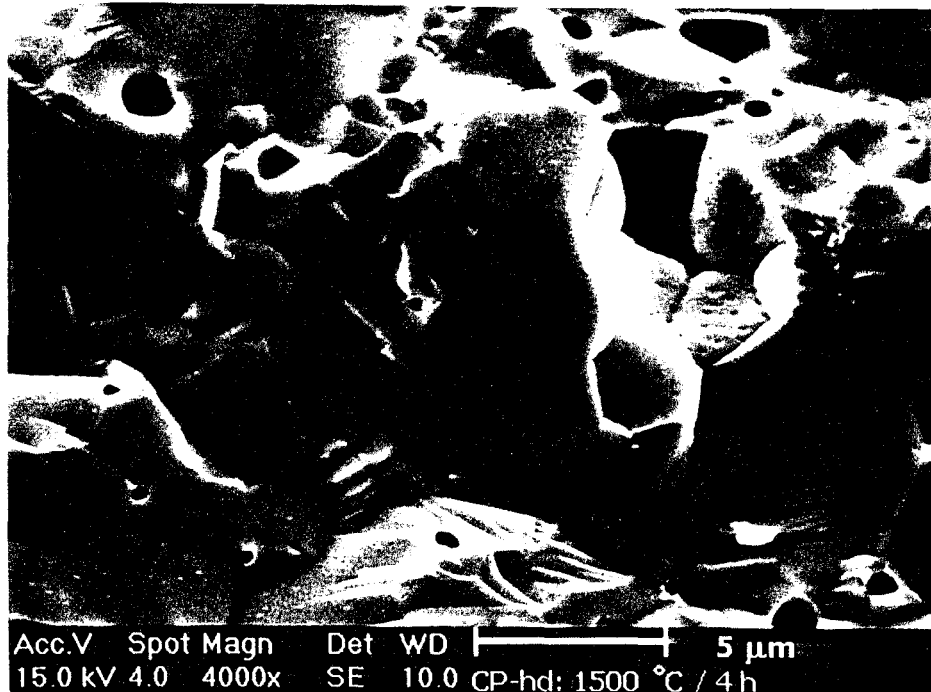
referência	Método de síntese	Condições	%DT
26	co-precipitação dos oxalatos	1500 °C / 4 h	97,1
30	co-precipitação dos oxalatos	1500 °C / 5 h	95,4
31	co-precipitação dos oxalatos	1600 °C / 4 h	98,1
68	mistura de pós	1550 °C / 1 h	71,8

Comparando os dados apresentados nas tabelas 5 e 6 com os valores da tabela 7, é possível afirmar que foram obtidos valores de densidade tão elevados quanto os apresentados na tabela 7, porém a temperaturas ou tempos inferiores que os utilizados por outros pesquisadores.

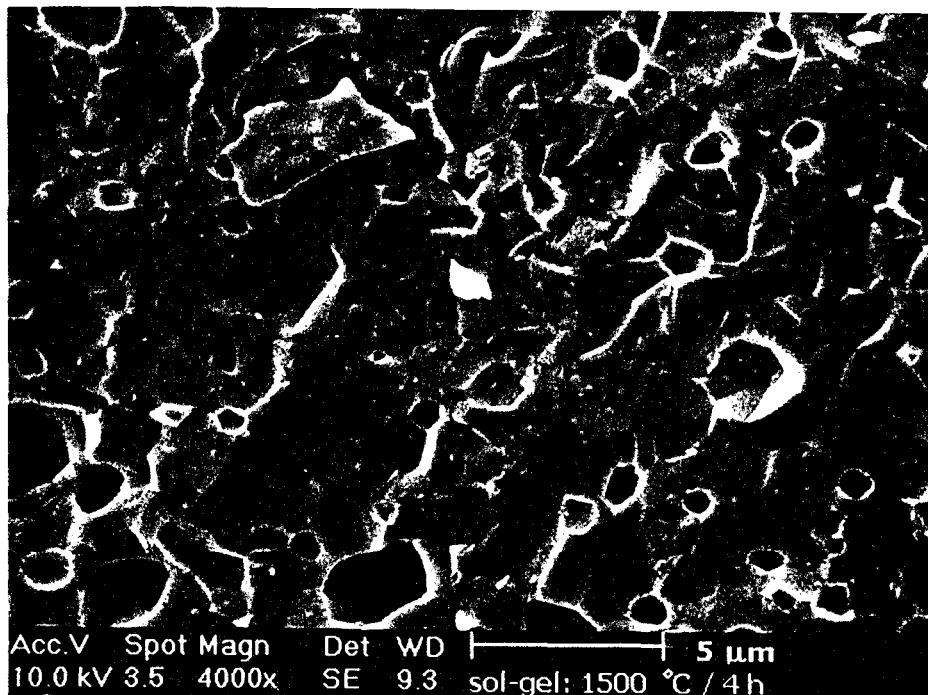
As amostras sinterizadas foram fraturadas e as suas superfícies de fratura observadas em microscópio eletrônico de varredura. Na figura 20 são apresentadas as micrografias da superfície de fratura das amostras sinterizadas a 1500 °C por 4 h preparadas pelas três rotas de síntese com aumento de 4000 vezes.



93,0%  $d_{th}$



93,5%  $d_{th}$



66,5%  $d_{th}$

Figura 20: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura das amostras produzidas por diferentes rotas e sinterizadas a 1500 °C por 4 h.

A densidade do compacto cerâmico é indicada ao lado de cada micrografia. Como pode ser observado, independentemente da técnica de síntese utilizada, a fratura ocorre predominantemente por mecanismo transgranular. As superfícies de fratura das amostras preparadas pelas três rotas apresentam alguns arrancamentos de grãos, sendo que as amostras preparadas pela técnica da co-precipitação apresentam baixa porosidade, quando comparadas com a amostra preparada pela técnica sol-gel, o que está de acordo com os valores de densidade obtidos. Já no caso da amostra preparada por sol-gel, embora algumas regiões pareçam densas, o compacto é poroso, concordando com o valor de densidade da amostra.

Com base nos resultados apresentados até o momento, optou-se por uma análise mais detalhada das propriedades elétricas das amostras preparadas pela técnica da co-precipitação, tanto dos oxalatos como dos hidróxidos. A rota sol-gel inorgânica foi descartada para a síntese de cerâmicas de céria com dupla dopagem por produzir compactos de baixa densificação.

Medidas elétricas por espectroscopia de impedância das amostras sinterizadas a 1500 °C por 4 h foram realizadas na faixa de temperatura entre 200 e 350 °C. A figura 21 mostra diagramas de impedância, obtidos à temperatura de 260 °C, típicos para as amostras de céria-ítria preparadas pelas duas rotas.

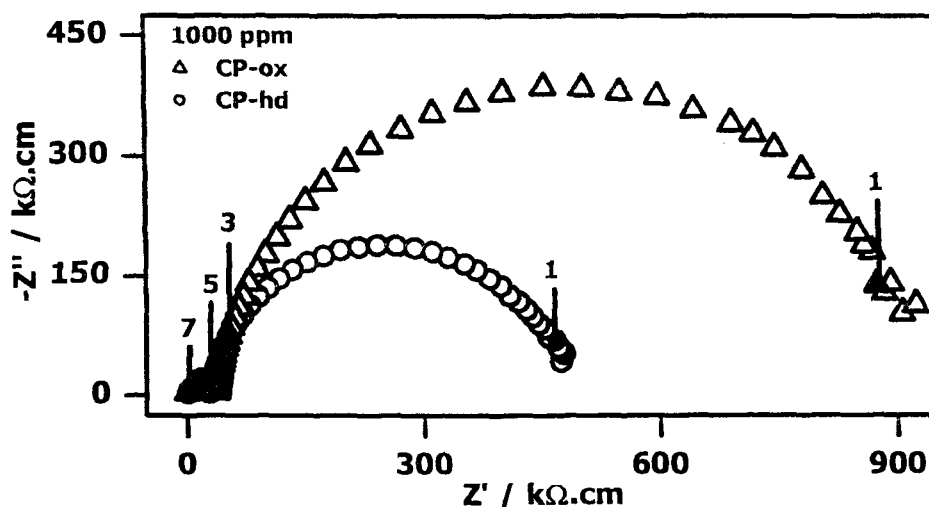


Figura 21: Diagramas de impedância para amostras sinterizadas a 1500 °C por 4 h.  $T_{\text{medida}} = 260$  °C. Os números localizados acima dos diagramas representam o logaritmo decimal da frequência, em Hz.

Estas amostras foram preparadas a partir de um mesmo precursor de cério, cujo teor de impurezas (fornecido pelo fabricante) é mostrado na parte superior da figura.

Os semicírculos de maior diâmetro mostrados na figura, relacionados com o fenômeno de bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grãos para as duas amostras, são relativamente maiores do que aqueles relacionados com a resistividade intragranular, como esperado. Com a normalização dos diagramas em relação às dimensões das amostras, e considerando que estas foram obtidas a partir dos mesmos precursores, ou seja, possuem a mesma pureza nominal, a diferença observada na resistividade do componente intergranular (cerca de 40%), pode estar relacionada à forma de síntese do pó cerâmico inicial e/ou com as impurezas provenientes dos agentes precipitantes ou ainda com a densidade de contornos de grãos.

No caso da resistividade do componente intragranular, é necessária a ampliação da região de altas frequências para uma análise mais precisa. A ampliação da região de altas frequências pode ser visualizada na figura 22.

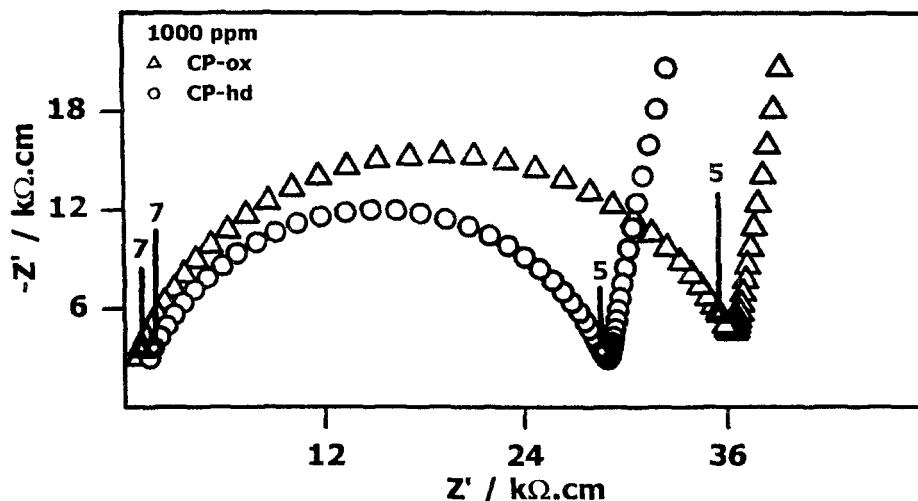
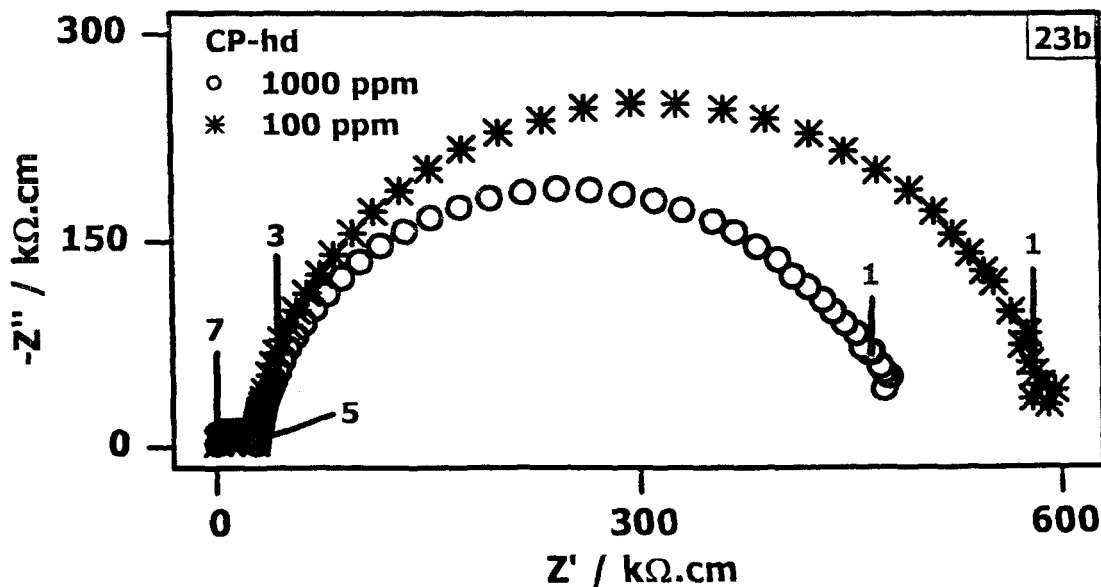
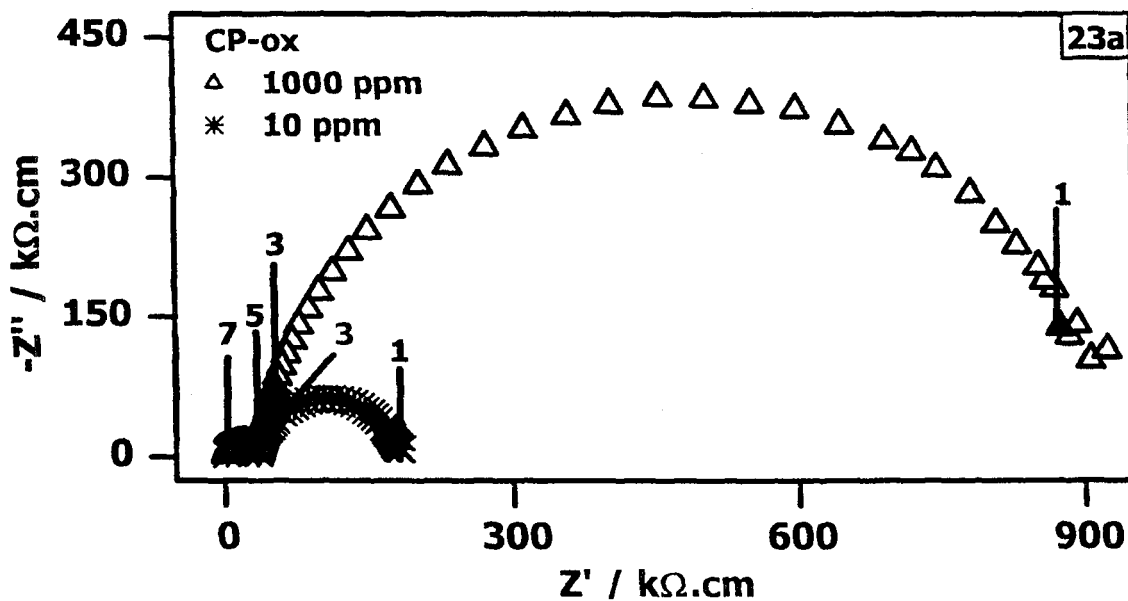


Figura 22: Diagramas de impedância da região de altas frequências para as amostras preparadas por diferentes agentes precipitantes e sinterizadas nas mesmas condições.  $T_{\text{medida}} = 260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A diferença observada na resistividade intragranular destas duas amostras (cerca de 15%) pode ser proveniente de diferentes fatores: composição real de cada amostra, uma vez que foram preparadas por rotas diferentes, possível segregação do ítrio [69], impurezas provenientes dos agentes precipitantes ou ainda, erro experimental na determinação das dimensões das amostras.

Com o objetivo de verificar a influência da pureza do material precursor, foram realizadas medidas das amostras produzidas a partir de precursores de cério de diferentes teores de pureza. Os diagramas das figuras 23a e 23b referem-se a essas medidas, e a figura 23c refere-se à ampliação da região de altas frequências desses diagramas.



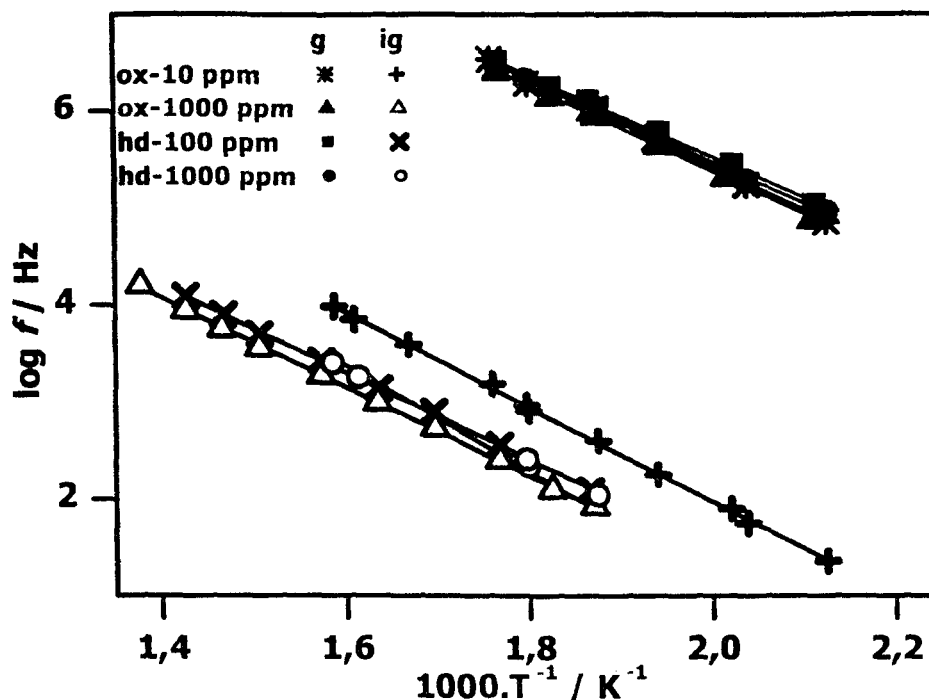


Figura 24: Variação do logaritmo da frequência de relaxação com a temperatura de medida das amostras preparadas pelas rotas CP-ox e CP-hd com diferentes teores de pureza.

Essa figura mostra que a frequência de relaxação do componente intragranular independe da pureza dos materiais precursores e do tipo de agente precipitante. No caso do componente intergranular o mesmo ocorre exceto para a amostra preparada com precursor de maior pureza. Portanto, a condutividade elétrica intragranular independe do teor de pureza do material precursor.

A análise dos diagramas para diferentes temperaturas de medida permite obter o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica. Como resultado, pode-se obter a energia de ativação aparente para o processo de condução. A figura 25 refere-se aos gráficos de Arrhenius para as amostras analisadas.

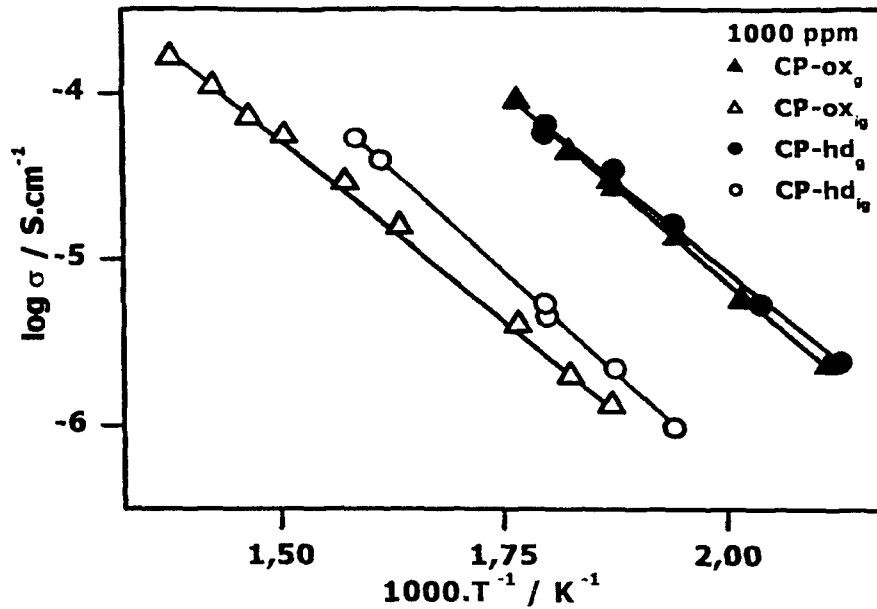


Figura 25: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica para as amostras preparadas pelas rotas CP-ox e CP-hd, onde g refere-se ao componente intragranular e ig, ao componente intergranular.

A figura 25 mostra de forma mais clara que a condutividade intragranular independe da rota de síntese, como mostrado na figura anterior. A diferença observada no componente intergranular apesar de ser significativa, deve ser corrigida quanto à densidade de contornos de grãos.

A partir dos gráficos de Arrhenius é possível calcular a energia de ativação aparente para o processo de condução,  $E$ , para os componentes intra e intergranular, através da equação (33) (anexo III). Esses valores foram calculados, e os resultados obtidos são apresentados na tabela 8, bem como os valores de capacitância específica.

Tabela 8: Parâmetros de condutividade elétrica obtidos para as diferentes amostras.

Amostra	$E_g / \text{eV}$	$E_{ig} / \text{eV}$	$C_g / \text{F.cm}^{-1}$	$C_{ig} / \text{F.cm}^{-1}$
<b>CP-ox – 10 ppm</b>	0,89	0,95	$4,26.10^{-12}$	$2,72.10^{-9}$
<b>CP-ox – 1000 ppm</b>	0,90	0,83	$4,79.10^{-12}$	$2,26.10^{-9}$
<b>CP-hd – 100 ppm</b>	0,84	0,86	$4,28.10^{-12}$	$2,21.10^{-9}$
<b>CP-hd – 1000 ppm</b>	0,85	0,94	$4,35.10^{-12}$	$3,23.10^{-9}$

Na tabela 8,  $C$  é o valor médio da capacitância dos componentes inter e intragranular. Independentemente da rota ou teor de impurezas do material precursor, a ordem de magnitude das respectivas capacitâncias está consistente com o esperado para cada componente:  $10^{-12}$  F.cm<sup>-1</sup> para o intragranular, e  $10^{-9}$  F.cm<sup>-1</sup> para o intergranular [70].

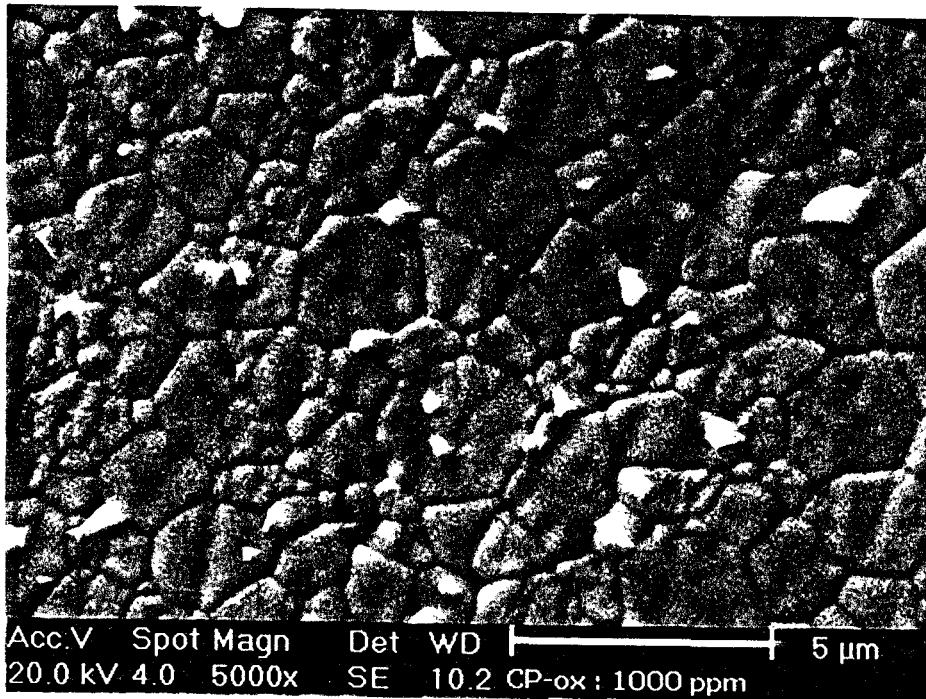
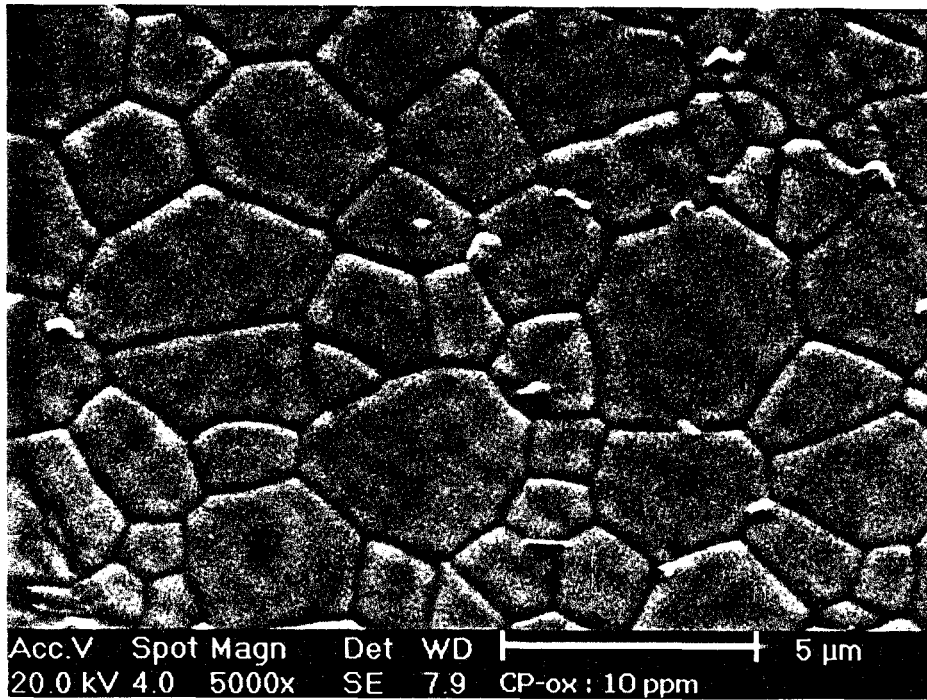
A energia de ativação aparente para o processo de condução,  $E$ , está relacionada com a mobilidade dos portadores de carga; assim, quanto menor for a energia de ativação, maior será a mobilidade do portador de carga responsável pelo processo de migração. Os valores obtidos foram comparados com de outros pesquisadores. Esses valores são apresentados na tabela 9.

Tabela 9: Valores de energias de ativação intragranular ( $E_g$ ) e intergranular ( $E_{ig}$ ) das amostras analisadas e da literatura.

Referência	dopante	síntese	$E_g$ / eV	$E_{ig}$ / eV
Neste trabalho	8% mol Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CP-ox	0,89	0,95
Neste trabalho	8% mol Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CP-hd	0,90	0,83
31	11% mol Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	co-precipitado	0,90	1,07
37	11% mol Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	sol-gel inorgânico	0,97	—
71	11% mol Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Processo Hidrotérmico	0,87	—
71	17% mol CaO	Processo Hidrotérmico	0,81	—
72	8% mol Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mistura de pós	0,94	1,02

Como pode ser observado na tabela, de modo geral os valores de energia de ativação obtidos para os compactos produzidos pelas duas rotas são similares àqueles encontrados por outros autores.

A observação dessas amostras em microscópio eletrônico de varredura permite determinar o tamanho médio de grãos para cada uma das amostras. Nesse intuito, as amostras preparadas pelas duas rotas, contendo diferentes teores de impurezas nominais foram fraturadas, as superfícies de fratura, polidas, atacadas termicamente e observadas em microscópio eletrônico de varredura. A figura 26 apresenta as micrografias obtidas num mesmo aumento.



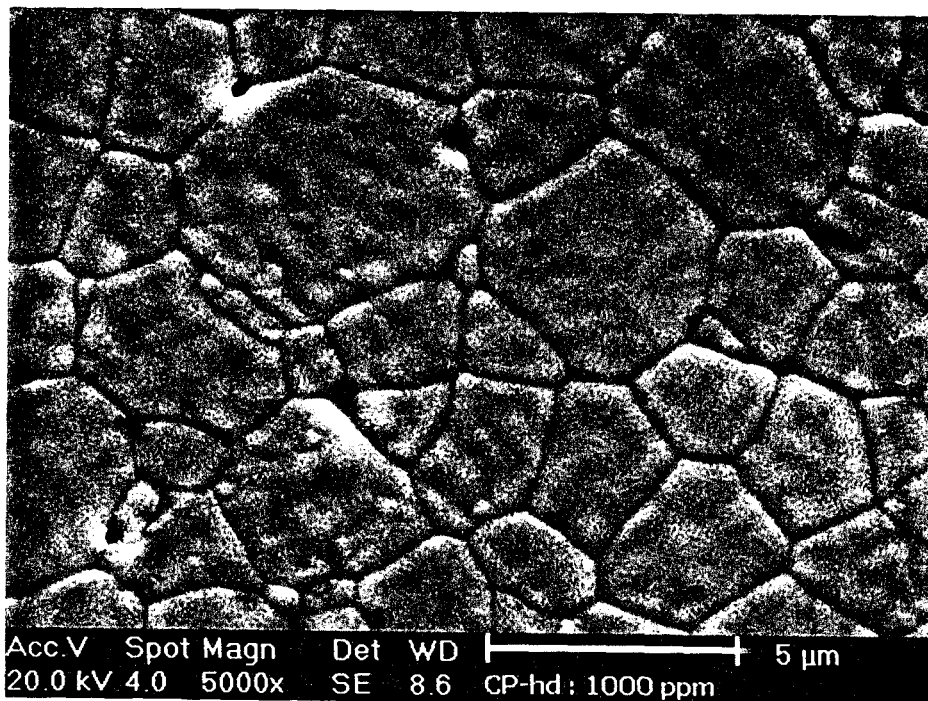
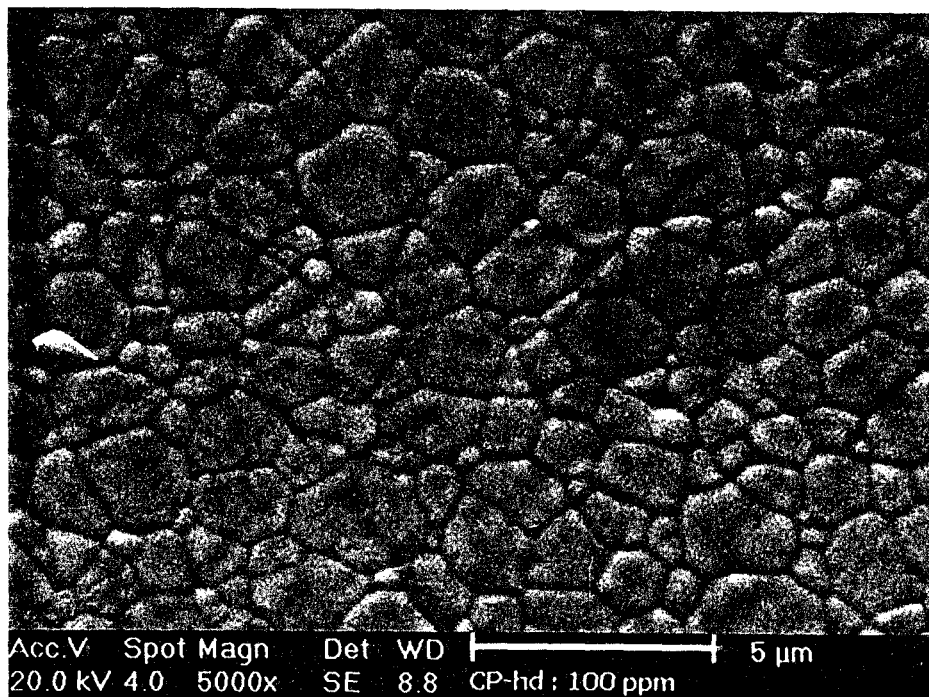


Figura 26: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das superfícies de fratura polidas e atacadas termicamente das amostras  $\text{CeO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ : CP-ox e CP-hd.

Como pode ser observado nas micrografias, como as condições de síntese e processamento, bem como a natureza dos reagentes precursores é similar, o tamanho médio de grãos deve ser uma característica do método de preparo e, muito provavelmente, da pureza dos agentes precipitantes. Os valores do tamanho médio de grãos,  $G$ , determinado para essas amostras são apresentados na tabela 10.

Tabela 10: Tamanho médio de grãos das amostras sinterizadas em diferentes condições.

<b>Rota</b>	<b>G / <math>\mu\text{m}</math></b>
CP-ox : 10 ppm	2,7
CP-ox : 1000 ppm	2,2
CP-hd : 100 ppm	1,9
CP-hd : 1000 ppm	3,4

Pela tabela 10 verifica-se que para as amostras produzidas pela rota dos oxalatos o tamanho médio de grãos é praticamente o mesmo, sendo que a diferença observada ( $\approx 18\%$ ) deve estar dentro do erro experimental. A determinação dos valores dos tamanhos médios de grãos não foi feita considerando um mesmo número aproximado de grãos, mas sim, considerando um mesmo número de interceptos medidos. Essa consideração só foi feita uma vez que as amostras aparentemente não apresentavam tamanhos muito discrepantes entre si. No caso das amostras preparadas pela rota dos hidróxidos, a diferença entre os valores obtidos ( $\approx 44\%$ ) é mais significativa. Comparando as amostras com os mesmos teores de impurezas (amostras de 1000 ppm), a diferença observada também é bastante significativa ( $\approx 35\%$ ). Esses resultados sugerem que a combinação das impurezas provenientes dos agentes precipitantes com as impurezas do material precursor influencia o mecanismo de crescimento de grãos.

Com a determinação do tamanho médio de grãos para as diferentes amostras, pode-se realizar a correção da condutividade elétrica do componente

intergranular quanto à densidade de contornos de grãos. A figura 27 refere-se aos gráficos de Arrhenius para as amostras analisadas.

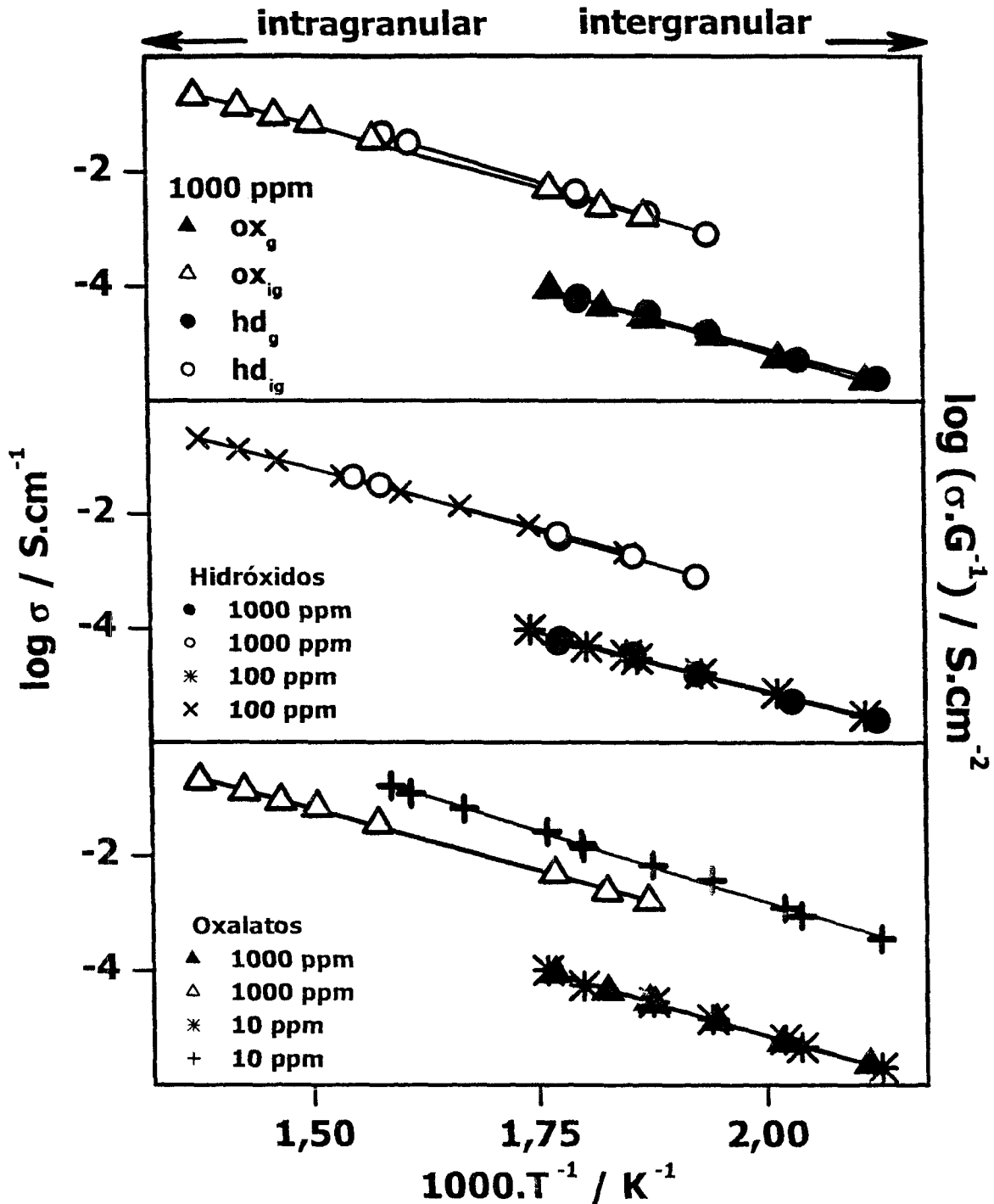


Figura 27: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica para as amostras sinterizadas a 1500 °C por 4 h. Os símbolos ●, ▲ e \* referem-se ao componente intragranular e os símbolos △, ○, × e +, ao componente intergranular.

Na figura 28, os dados da condutividade intergranular foram corrigidos quanto ao tamanho médio de grãos. Pode-se verificar que independentemente da rota seguida, ou da pureza do material precursor o componente intragranular são essencialmente iguais, como visto anteriormente. Os pequenos desvios observados estão relacionados com a precisão da técnica. Isso indica que a composição química média dos grãos dos compactos é a mesma para todas as amostras analisadas.

A figura 28 mostra os gráficos de Arrhenius para o componente intergranular das amostras analisadas, normalizadas em relação ao tamanho médio de grãos.

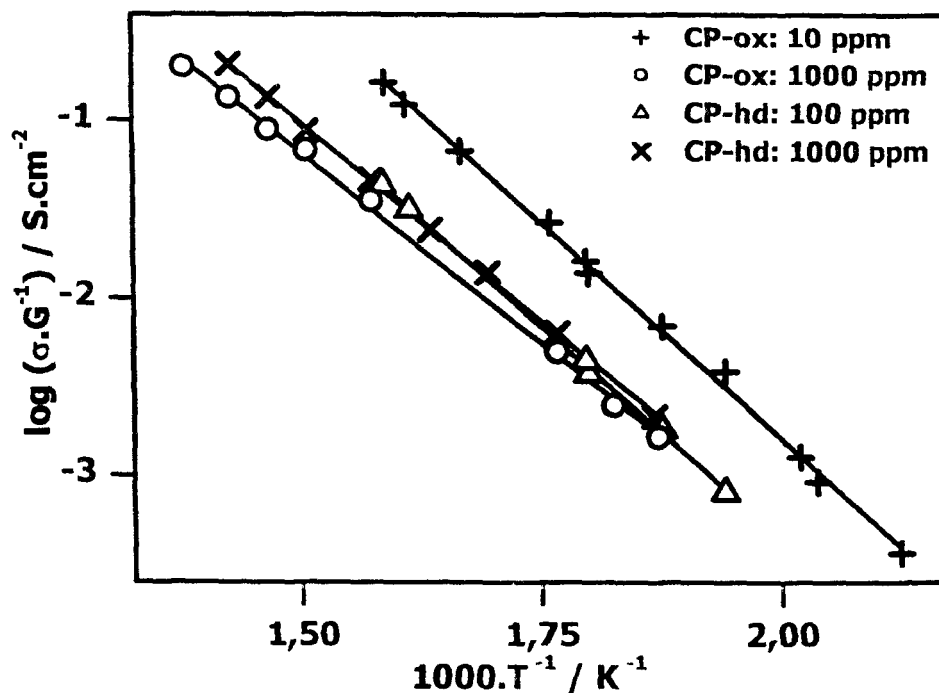


Figura 28: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do componente intergranular das amostras de céria-íttria. Os símbolos  $\Delta$  e  $+$ , referem-se à rota dos oxalatos e  $O$  e  $\times$  a rota dos hidróxidos.

Pode-se observar na figura 28 que o comportamento da condutividade intergranular permanece praticamente o mesmo para todas as amostras, exceto para aquele produzido a partir do precursor de maior pureza. Portanto, pequenas quantidades de impurezas são suficientes para reduzir a condutividade

intergranular. Assim, pode-se concluir que a pureza do material precursor exerce grande influência na condutividade das cerâmicas de céria-ítria.

Com base em todos os resultados obtidos até esta etapa do projeto, pode-se concluir que:

1. A escolha da técnica de síntese e principalmente a sua otimização deve ser realizada com cuidado por meio da análise de diversas características do material, como densificação e rendimento da reação;
2. O agente precipitante exerce influência nas propriedades dos pós produzidos, no rendimento da reação, e no tamanho médio de grãos da cerâmica sinterizada. No entanto, os resultados indicam que o agente precipitante não exerce ou exerce muita pouca influência nas propriedades elétricas das amostras de céria-ítria estudadas;
3. A pureza do material precursor exerce uma grande influência nas propriedades elétricas das cerâmicas produzidas, porém essa influência só é observada quando são utilizados precursores de elevada pureza ( $\geq 99,999\%$ ).

Assim, de acordo com os resultados obtidos, as sínteses das cerâmicas à base de céria com dupla dopagem foram realizadas por co-precipitação dos hidróxidos.

## II. $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Pr_xO_{2-\delta}$

### A. Aspectos Gerais

A adição do óxido de praseodímio foi feita de duas formas: por mistura do óxido de praseodímio ao pó de céria-ítria co-precipitado ainda não calcinado (x-MP), e por precipitação simultânea dos três cátions (x-CP). A síntese de  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Pr_xO_{2-\delta}$  foi feita para  $x = 0$ ; 0,02 e 0,06. As amostras para  $x = 0$  foram denominadas "padrão", já que se referem ao material sem a adição do co-dopante. Os pós secos foram calcinados, compactados e sinterizados a 1450 °C por 4 h, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C por  $\text{min}^{-1}$  com o intuito de evitar a formação de trincas.

Ao misturar o  $Pr_6O_{11}$  (de coloração preta) ao pó seco de céria-ítria, o pó inicialmente amarelo torna-se esverdeado. Após a calcinação, o pó torna-se verde acinzentado, intensificado quando compactado. O tratamento de sinterização torna o compacto avermelhado. No caso da precipitação dos três cátions simultaneamente, o pó seco formado é de coloração amarelada, porém mais forte que o de céria-ítria pura. Após a calcinação, o pó já se torna avermelhado, e a coloração é ainda mais intensa após a sinterização. O aumento do teor de praseodímia nas amostras intensifica a coloração, ou seja, elas se tornam mais esverdeadas e avermelhadas.

## B. Caracterização

Os pós inicialmente produzidos foram secos e os difratogramas de raios X desses materiais foram analisados. Os difratogramas dos pós secos são apresentados na figura 29.

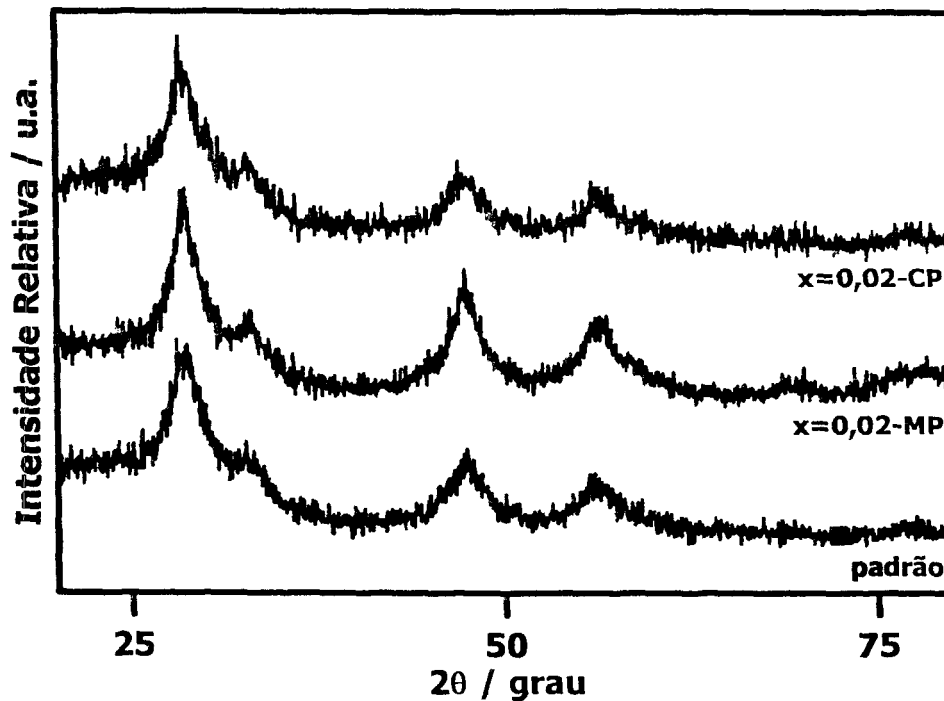


Figura 29: Difratogramas de raios X dos pós secos das amostras com  $x=0,02$ -MP,  $x=0,02$ -CP e padrão.

Como pode ser observado na figura 29, os pós secos são similares àqueles mostrados na figura 12, do item I. Como esperado não há evidência de picos relacionados com as fases do óxido de praseodímio e seus derivados, uma vez que este se encontra em baixas concentrações.

As curvas de análises térmicas obtidas para os três pós podem ser visualizadas nas figuras 30 e 31.

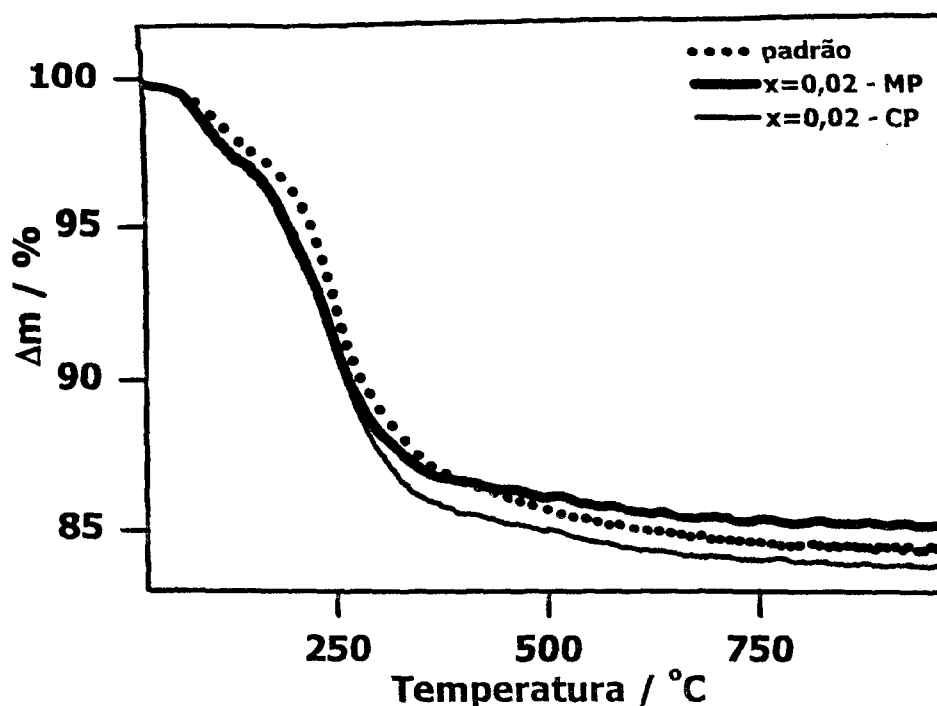


Figura 30: Curvas TG para as amostras padrão,  $x=0,02$ -MP e  $x=0,02$ -CP.

As curvas TG para as diferentes amostras apresentam uma perda de massa total em torno de 16%, o que está de acordo com as reações envolvidas (descritas pelas equações 3, 4, 5 e 6); ou seja, decomposição dos hidróxidos e/ou óxidos hidratados e eliminação de álcool residual. O comportamento geral das curvas TG é similar ao da amostra padrão, discutido no item I. Além disso, como pode ser visto, o pó produzido pela precipitação dos três cátions apresenta uma perda de massa um pouco superior ao do pó produzido pela mistura do óxido. Isto se deve ao fato da perda de massa do material co-precipitado envolver, além da decomposição dos hidróxidos/óxidos hidratados de cério e ítrio, a decomposição do hidróxido de praseodímio. Já no caso do pó produzido pela rota da mistura, a perda de massa é relativamente menor quando comparado com a amostra padrão devido ao óxido de praseodímio ter sido adicionado após a precipitação. Assim, há a ausência do respectivo hidróxido no pó seco, e conseqüentemente não há a decomposição deste para a formação do óxido. Pode-se verificar ainda que não há uma perda de massa significativa para temperaturas acima de 400 °C, independentemente da rota seguida. Assim, foi estabelecida a temperatura de 400 °C para a calcinação dos pós produzidos.

As curvas DTA dessas amostras são apresentadas na figura 31.

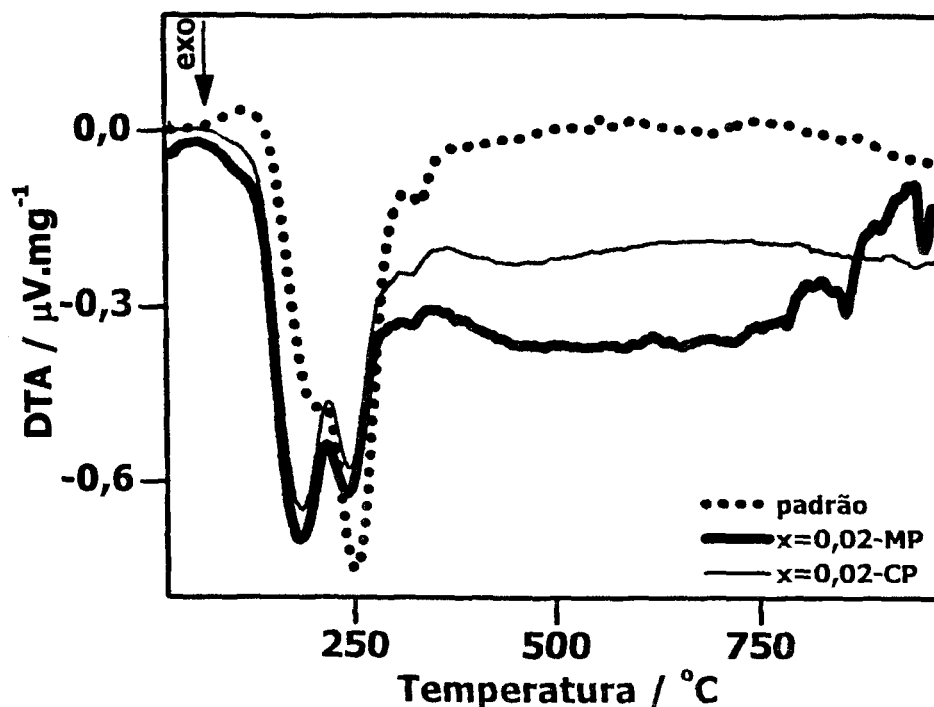


Figura 31: Curvas DTA para as amostras padrão,  $x=0,02$ -MP e  $x=0,02$ -CP.

As curvas DTA para os pós com dupla dopagem, assim como da céria-íttria (padrão) são similares até temperatura de aproximadamente 750 °C. Os eventos térmicos observados são os mesmos discutidos no item anterior. No entanto, pode-se observar que a curva referente ao material preparado pela mistura de pós ( $x=0,02$ -MP) apresenta dois outros picos exotérmicos, em 860 °C e em 950 °C. Esses dois picos exotérmicos estão relacionados com mudanças de fase de composições não estequiométricas do óxido de praseodímio, já que este óxido forma diversas fases não estequiométricas na faixa de composição entre  $\text{PrO}_{1,5}$  e  $\text{PrO}_2$  [73].

Após a calcinação dos pós os mesmos foram compactados e sinterizados, e analisados por difratometria de raios X para verificação de fases. Os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas são apresentados na figura 32.

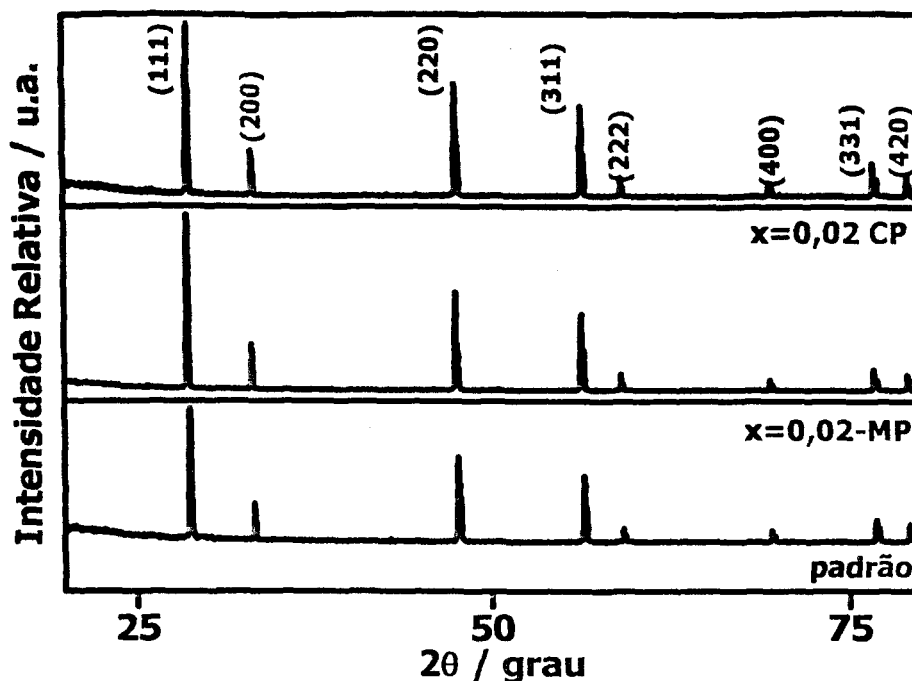


Figura 32: Difrátogramas de raios X das amostras sinterizadas de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,13}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$  preparadas por co-precipitação e mistura; e para amostra padrão.

Assim como observado nos difratogramas das amostras secas, os difratogramas obtidos apresentam picos relativos à fase cúbica do óxido de cério IV. Não foi identificado nenhum pico relacionado ao óxido de ítrio, nem aos óxidos de praseodímio. A presença de reflexões dessas fases dificilmente seria observada devido ao baixo teor de praseodímio nas amostras estudadas. Os compactos apresentam elevada cristalinidade, com picos estreitos, quando comparados aos difratogramas dos materiais secos, evidenciando o aumento do tamanho médio de cristalito.

Por difração de raios X foi determinado o tamanho médio de cristalito dos pós calcinados e das amostras sinterizadas, utilizando a equação de Scherrer, para o pico de difração correspondente ao plano (111). Os resultados obtidos são apresentados na tabela 11.

Tabela 11: Valores do tamanho médio de cristalito para as amostras  $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-8}$  calcinadas ( $t_c$ ) e sinterizadas ( $t_s$ ).

Material	CP		MP	
	$t_c$ / nm	$t_s$ / nm	$t_c$ / nm	$t_s$ / nm
padrão	5,8	101,1	—	—
x = 0,02 Pr	6,6	116,0	7,1	91,4
x = 0,06 Pr	6,7	101,3	6,6	87,9

Como pode ser observado nesta tabela, a adição do óxido de praseodímio, independentemente da rota seguida (CP ou MP), resulta em aumento no tamanho médio de cristalito para os pós calcinados. Da mesma forma que para o material calcinado, as amostras sinterizadas apresentam um valor médio de cristalito diferente da amostra padrão. No caso das amostras co-precipitadas o tamanho médio de cristalito não tem um comportamento definido. Já no caso das amostras preparadas por mistura, o tamanho médio de cristalito diminui gradativamente com o aumento do teor de praseodímio. Estes resultados são uma primeira indicação que a forma de adição do co-dopante pode influenciar a formação de solução sólida e, conseqüentemente, a microestrutura das cerâmicas sinterizadas.

A determinação da densidade aparente foi feita após o tratamento de sinterização a 1450 °C por 4 h. Os valores de densidade obtidos são apresentados na tabela 12.

Tabela 12: Valores de densidade aparente em % da densidade teórica para amostras contendo diferentes teores de praseodímio em função da rota de preparo do material. ( $d_{th}$  é a densidade teórica calculada a partir da regra da mistura).

x- Pr	$d_{th}$ / $\text{g.cm}^{-3}$	MP / % $d_{th}$	CP / % $d_{th}$
0,00	7,003	—	97,0
0,02	7,032	90,0	94,9
0,06	7,091	90,9	97,6

Como pode ser observado na tabela 12, o aumento do teor de Pr nos materiais promove uma variação na densificação dos compactos principalmente nas amostras preparadas pela rota da mistura. Nessas amostras a densidade diminui independentemente do teor de dopante adicionado. No caso das amostras co-precipitadas, embora a adição de 0,02 Pr diminua a densificação, a densidade das amostras se mantém elevada.

Com o intuito de estimar a quantidade real de co-dopante nas amostras, as mesmas foram submetidas à análise por espectroscopia de energia dispersiva associada à microscopia eletrônica de varredura. Inicialmente serão apresentados os resultados obtidos para a amostra padrão. Neste caso, foram observadas as superfícies interna e externa. As análises foram feitas com o direcionamento da sonda para um determinado grão das amostras. Foram registrados em média três pontos de cada amostra. Preferencialmente as análises foram feitas nos grãos menores ou da mesma ordem de grandeza da sonda. Nas figuras 33 e 34, são mostrados os espectros obtidos, bem como a região na qual a sonda foi direcionada. As micrografias foram obtidas num mesmo aumento, de 5000 x. São apresentadas duas regiões em cada amostra: "região 1", refere-se a matriz, e "região 2" refere-se a uma fase segregada.

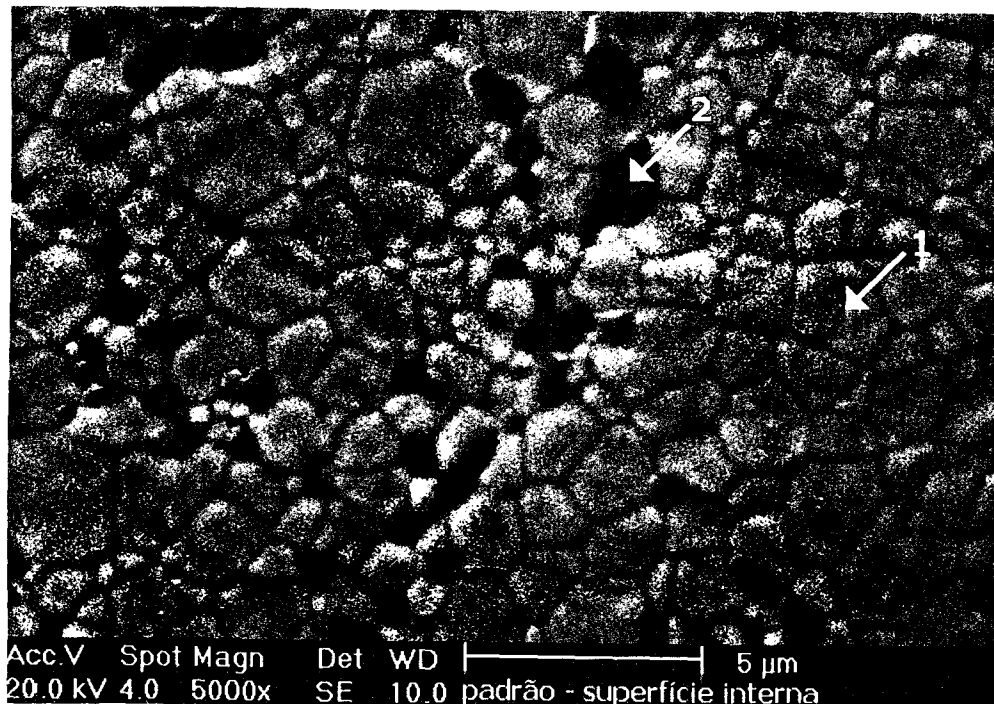
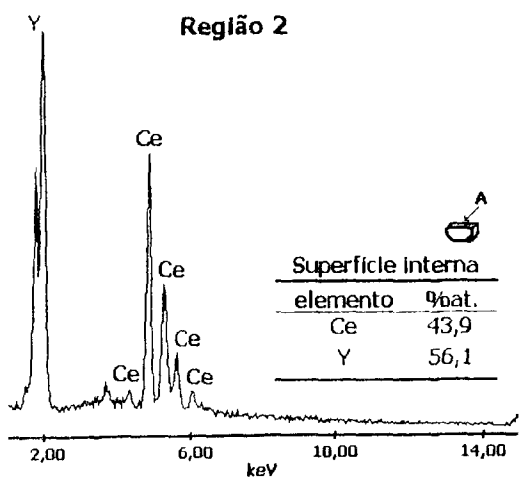
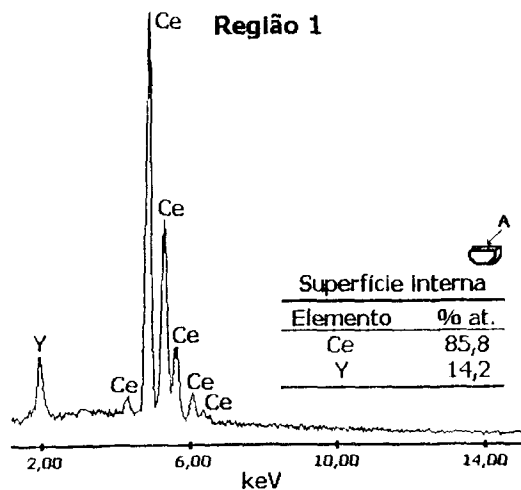


Figura 33: À esquerda espectros de EDS das diferentes regiões da amostra padrão: superfície interna, bem como os valores em % atômica dos elementos encontrados; à direita micrografia representativa obtida em microscópio eletrônico de varredura de uma das regiões observadas.

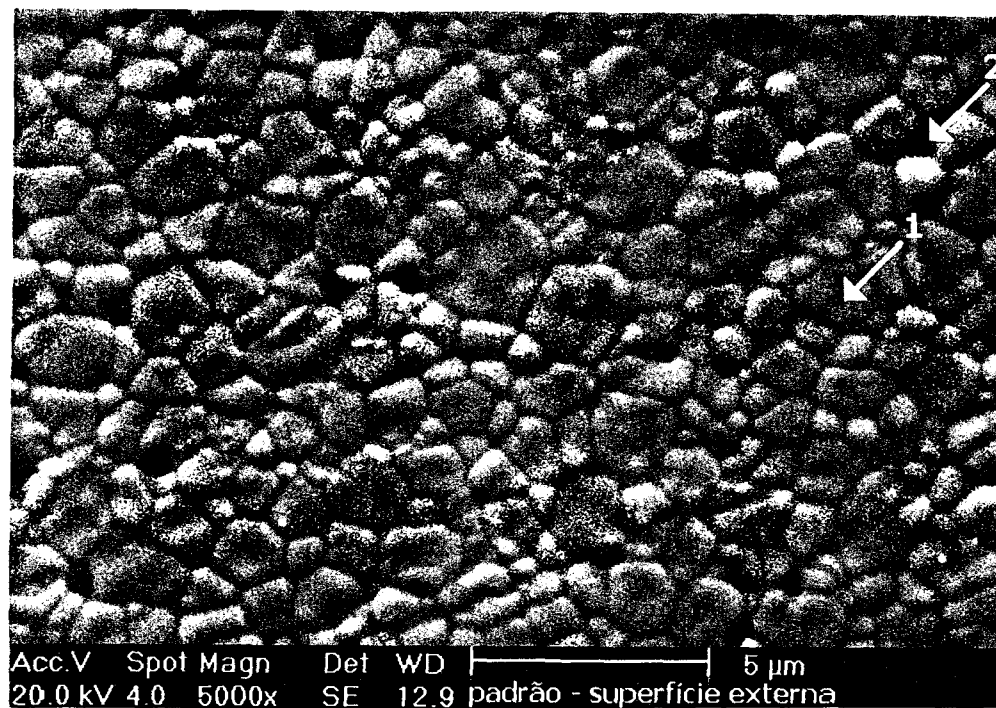
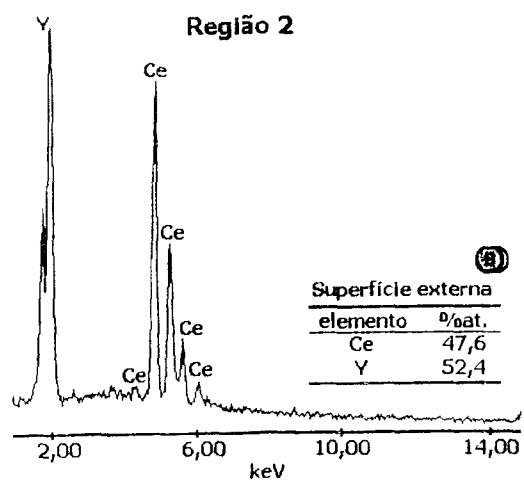
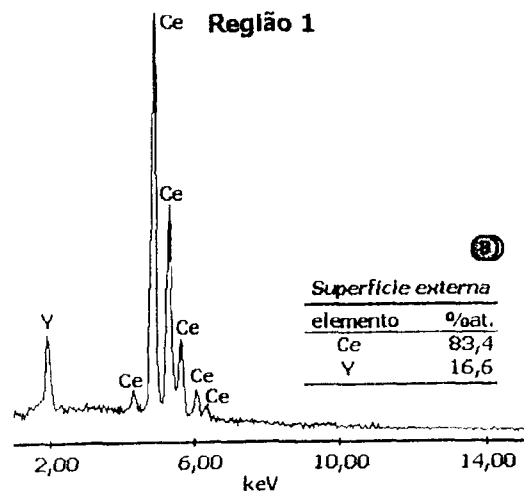


Figura 34: À esquerda espectros de EDS das diferentes regiões da amostra padrão: superfície externa, bem como os valores em % atômica dos elementos encontrados; à direita micrografia representativa obtida em microscópio eletrônico de varredura de uma das regiões observadas.

Nas figuras são apresentados os espectros EDS com os teores dos elementos cério e ítrio. As regiões em que foram feitas as contagens são indicadas com setas nas micrografias correspondentes. Os valores de cério e ítrio na região 1 (matriz) são similares aos valores nominais (valores nominais: 85% at. de Ce e 15% at. de Y). Assim, verifica-se que o método de co-precipitação é quantitativo e que boa parte do ítrio forma solução sólida com a céria. No entanto, as micrografias mostram grãos mais escuros (região 2), evidenciando a segregação de uma fase rica em ítrio. No caso da superfície interna (figura 33) essa segregação está concentrada na parte central da amostra. Na superfície externa (figura 34) a fase segregada está distribuída em toda a superfície de forma irregular. Isso pode explicar o porquê desta fase não ser algumas vezes observada, como mostra a figura 35.

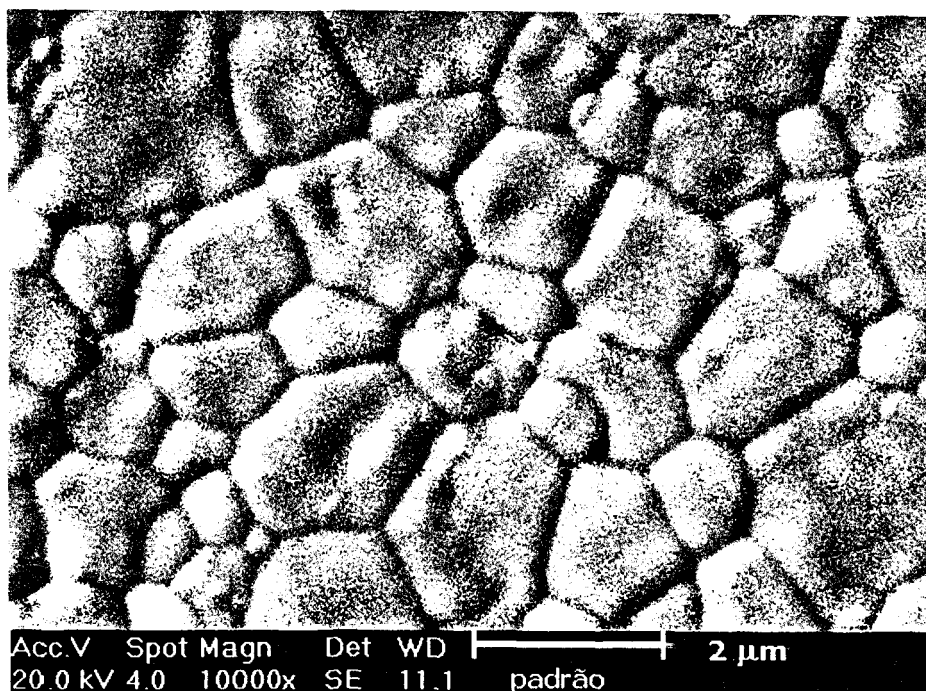


Figura 35: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da superfície interna de fratura, polida e atacada termicamente.

A micrografia mostrada na figura 35 não contém nenhum grão da fase segregada. Os principais aspectos da microestrutura observada são: tamanho e forma de grãos homogêneos e porosidade desprezível. Na fase segregada, em ambas "superfícies" (figuras 33 e 34), o teor de ítrio é superior a 50%. Os valores determinados (mostrados na tabela interna da figura do espectro EDS) devem estar subestimados considerando o tamanho relativo da sonda e do grão da fase segregada. A segregação de dopantes em cerâmicas com estrutura fluorita já é conhecida da literatura [69, 74]. Entretanto, a existência de uma fase segregada só foi observada para temperaturas de sinterização abaixo de 1500 °C [75].

Na figura 36 são apresentados os espectros das amostras contendo  $x=0,02$  de Pr preparadas pela rota da co-precipitação e pela rota da mistura. Neste caso, a análise não foi feita com o direcionamento da sonda para uma região específica, mas considerando uma região observada no microscópio de área muito maior que para a amostra padrão.

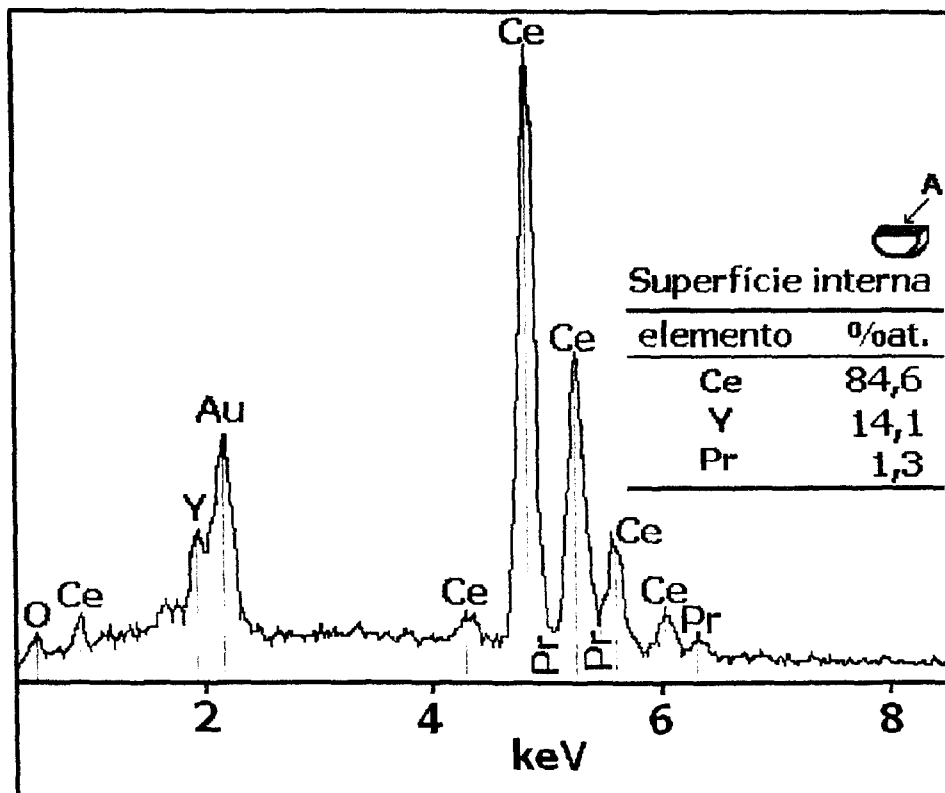
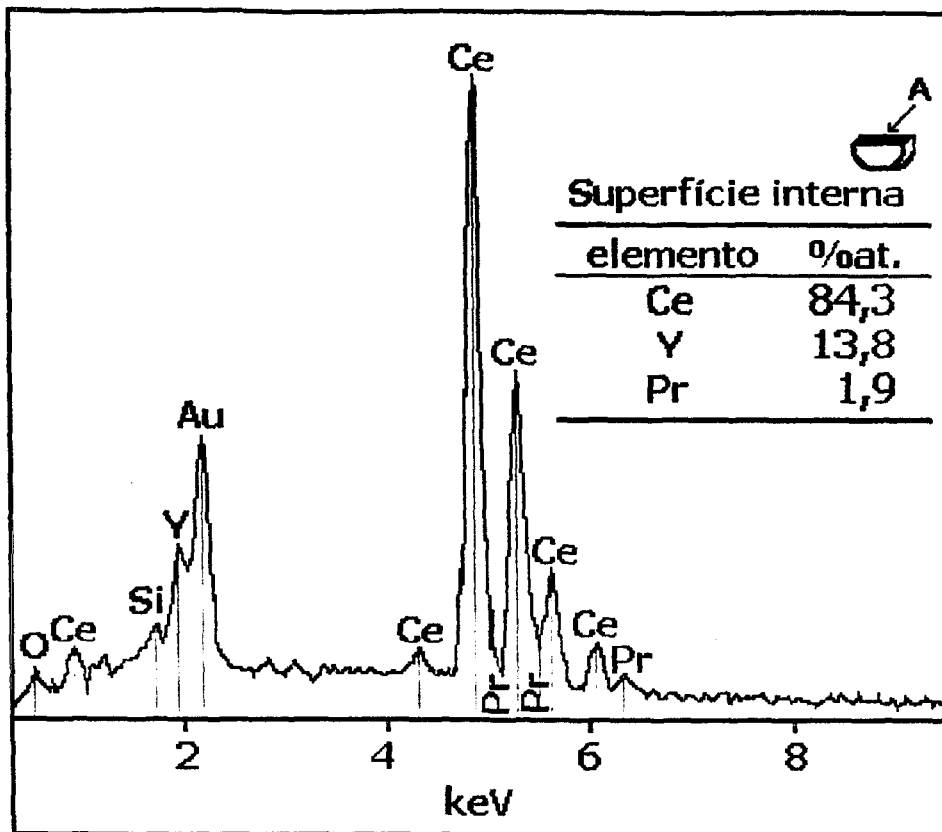


Figura 36: Espectros de EDS das amostras  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2-\delta}$  preparadas por co-precipitação e mistura (acima e abaixo, respectivamente), e os valores em % atômica dos elementos encontrados.

De acordo com a figura 36, as composições reais das amostras sinterizadas concordam com os valores nominais (Ce = 85%, Y = 13% e Pr = 2%). Esse resultado mostra que o praseodímio forma solução sólida com a céria-íttria para as condições experimentais utilizadas. No entanto para a amostra preparada por mistura algumas regiões com relevo diferente foram observadas. Na figura 37 é mostrada uma micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura com baixo aumento onde são ressaltadas duas dessas regiões.

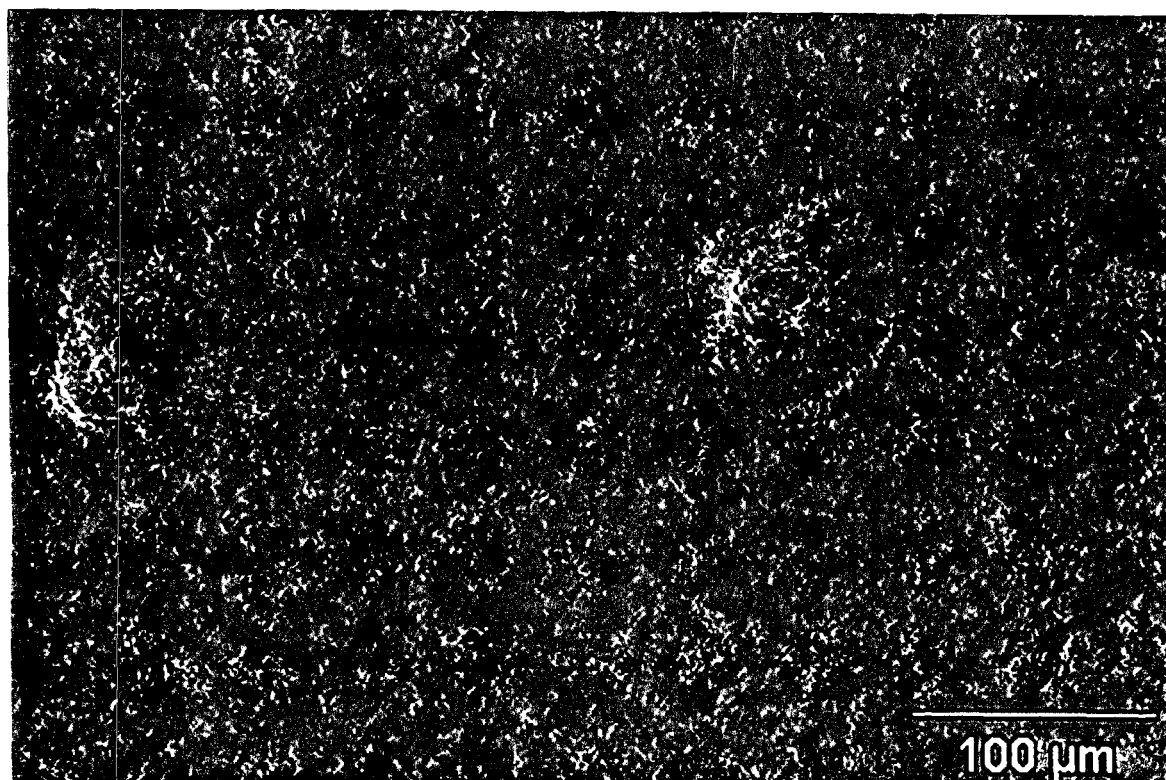


Figura 37: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura ressaltando as regiões da amostra preparada por mistura, analisadas por EDS.

As regiões assinaladas nessas micrografias mostram que houve uma expansão na cerâmica provavelmente decorrente de uma mudança de fase do óxido de praseodímio. Em algumas dessas regiões foi feita a análise elementar por EDS e o resultado é apresentado na figura 38.

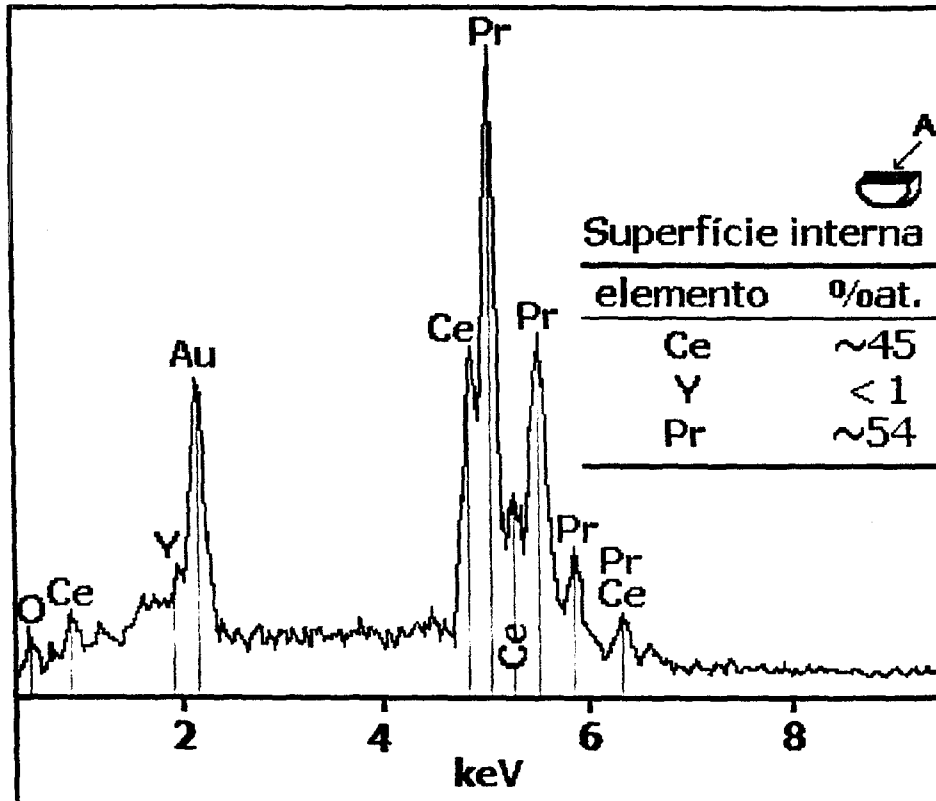


Figura 38: Espectro de EDS da amostra  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2-\delta}$  preparada por mistura e valores em % atômica dos elementos encontrados.

O resultado dessa análise mostra que o teor de praseodímio é superior a 50% sendo este o responsável pela expansão na cerâmica. Esse resultado sugere que o praseodímio não se encontra homoganeamente distribuído na amostra. A segregação do praseodímio em cerâmicas de céria-gadolínia preparadas pela mistura dos óxidos foi recentemente relatada [48].

Considerando que esses efeitos produzidos pela dopagem com praseodímia não foram observados por difratometria de raios X devido ao baixo teor do mesmo, foram feitas análises por espectroscopia Raman destes materiais secos e sinterizados.

Os espectros a serem apresentados foram obtidos por microscopia Raman, ou seja, são obtidos com o auxílio de um microscópio óptico que focaliza pontos na amostra, e sobre estes incide o laser. Durante a etapa de focalização das amostras (seca e sinterizada), para a análise, foi observado que enquanto as amostras co-precipitadas ( $x=0,02$ -CP) apresentam superfícies homogêneas, as amostras preparadas por mistura ( $x=0,02$ -MP) apresentam regiões de coloração mais clara semelhante a da amostra co-precipitada (denominadas regiões "A") e regiões de coloração mais escura (denominadas regiões "B"). As imagens dessas regiões são apresentadas na figura 39.

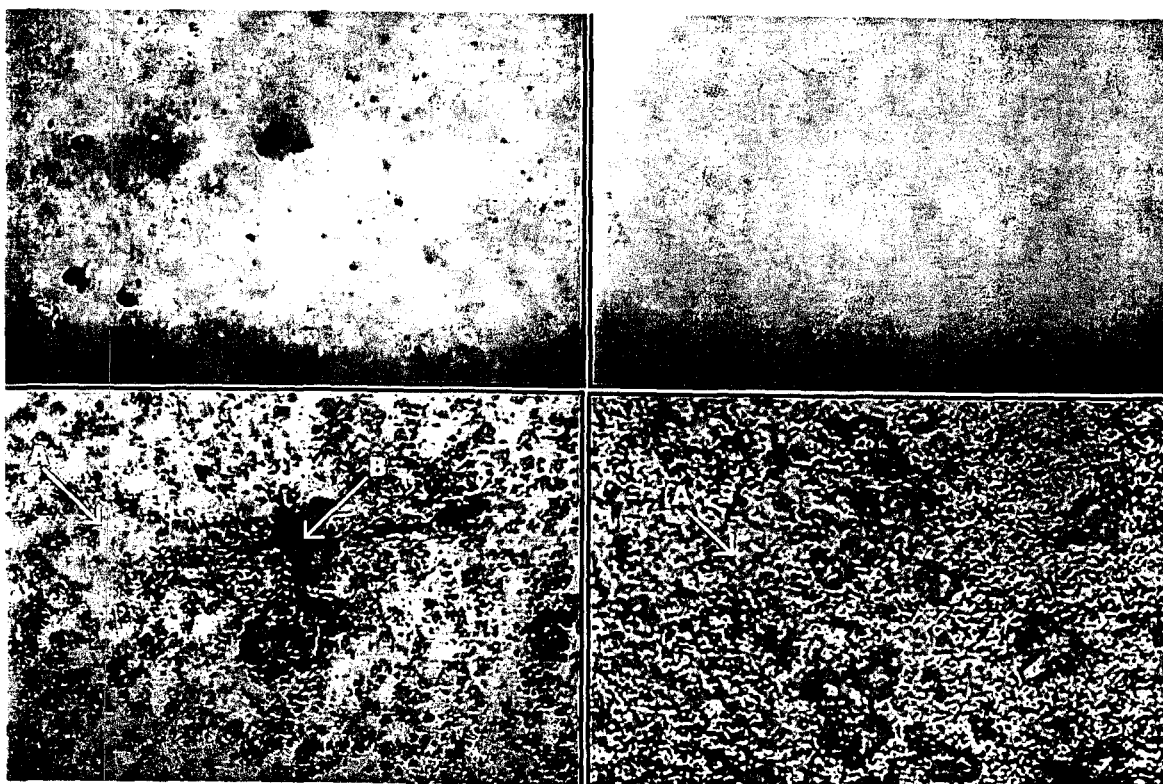


Figura 39: Imagens obtidas em microscópio óptico das amostras  $x=0,02$ . Amostras MP à esquerda e CP à direita. Amostras secas (acima) e pastilhas sinterizadas (abaixo).

Nesta figura, o material preparado pela técnica da co-precipitação (imagens à direita da figura 39) apresenta-se bem homogêneo, sendo que as diferenças observadas na superfície da pastilha provavelmente são relativas a imperfeições

da mesma (rugosidade). Já os materiais preparados por mistura (à esquerda da figura 39) apresentam nitidamente algumas regiões com coloração mais escura.

Os espectros Raman obtidos tanto das amostras  $x=0,02$  preparadas por co-precipitação como das amostras preparadas por mistura são mostradas na figura 40. No caso das amostras preparadas por mistura são apresentados os espectros das regiões similar a da amostra co-precipitada (região A) e da região mais escura mostrada na figura 39 (região B).

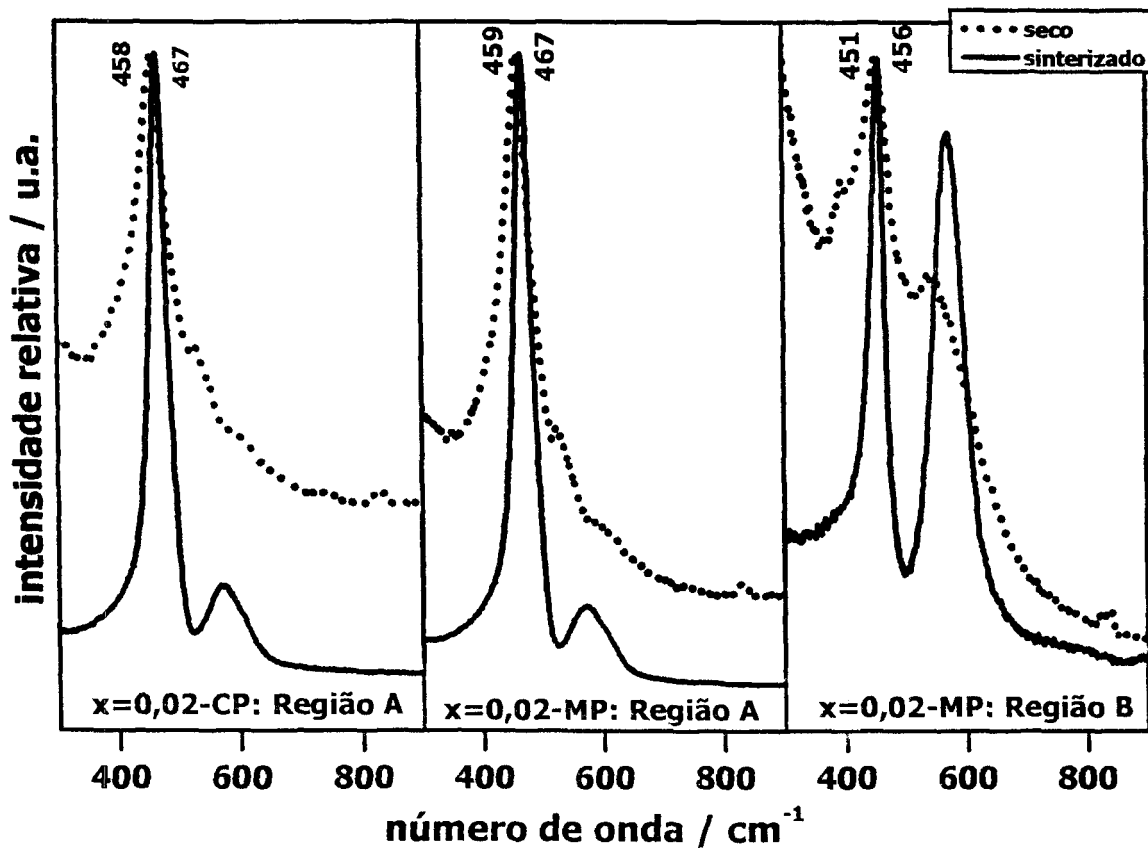


Figura 40: Espectros Raman das amostras contendo  $x=0,02$ .

Assim como o que foi observado para as amostras de céria-íttria, os espectros Raman das amostras co-precipitadas e das amostras preparadas por mistura (região A) apresentam uma banda intensa, em torno de  $460 \text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao modo vibracional  $T_{2g}$ , típica da estrutura cúbica da céria. Os espectros da região B da amostra preparada pela mistura são diferentes da região A. O aumento da intensidade da banda localizada na região em torno de  $570 \text{ cm}^{-1}$  está relacionado à formação da solução sólida entre a céria e a praseodímia

conforme relatado na literatura [75]. Segundo os autores, no caso das soluções sólidas de céria-praseodímia há uma intensificação da banda em  $570\text{ cm}^{-1}$  com o aumento do teor de dopante. Esse resultado pode explicar a ruptura da superfície polida da amostra  $x=0,02$ -MP quando atacada termicamente, observada na figura 37. Isso porque, segundo a referência [76], as soluções sólidas de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$  com composição para  $x>0,2$  sofrem decomposição produzindo duas fases fluorita quando a amostra é aquecida acima de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ao ar. Além disso, outros fatores que podem ter contribuído para esse fenômeno são: mudança no parâmetro de rede [77, 78] e no coeficiente de expansão térmica [45] como consequência da formação da solução sólida céria-praseodímia.

Esses resultados sugerem que a escolha da técnica de síntese dessas cerâmicas pode influenciar algumas propriedades dos compostos e provavelmente deve ser o fator principal das discrepâncias observadas na literatura. A técnica da co-precipitação permitiu obter cerâmicas altamente homogêneas quando comparada com a técnica da mistura. Essa homogeneidade química e microestrutural mantém-se mesmo com o aumento do teor de praseodímio, como pode ser observado na figura 41.

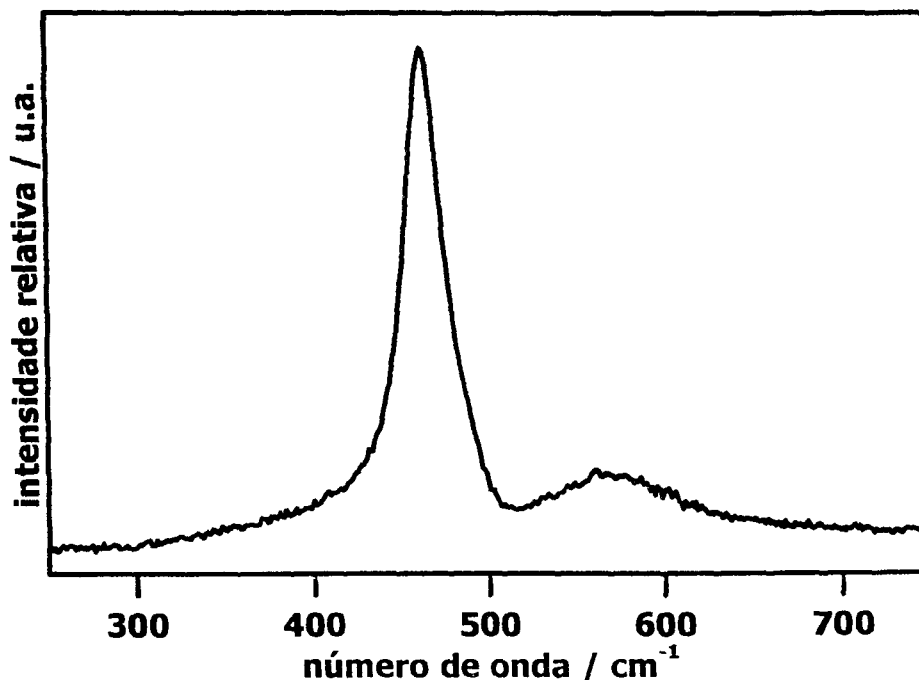


Figura 41: Espectro Raman da amostra contendo  $x=0,06$  preparada pela técnica da co-precipitação.

O espectro da figura 41 é similar ao espectro da figura 40a, confirmando a homogeneidade do composto formado com o aumento da concentração de praseodímio. As diferenças estruturais e microestruturais decorrentes das técnicas de produção dessas cerâmicas aqui relatadas também são observadas nas medidas da condutividade elétrica das mesmas.

Foram realizadas medidas elétricas das amostras sinterizadas a 1450 °C por 4 h com o intuito de verificar a influência tanto do método de adição do óxido de praseodímio como do seu teor nas propriedades da céria-íttria. Os diagramas de impedância típicos para as amostras preparadas por diferentes rotas, e contendo o mesmo teor de praseodímio são apresentados nas figuras 42, 43, 44 e 45.

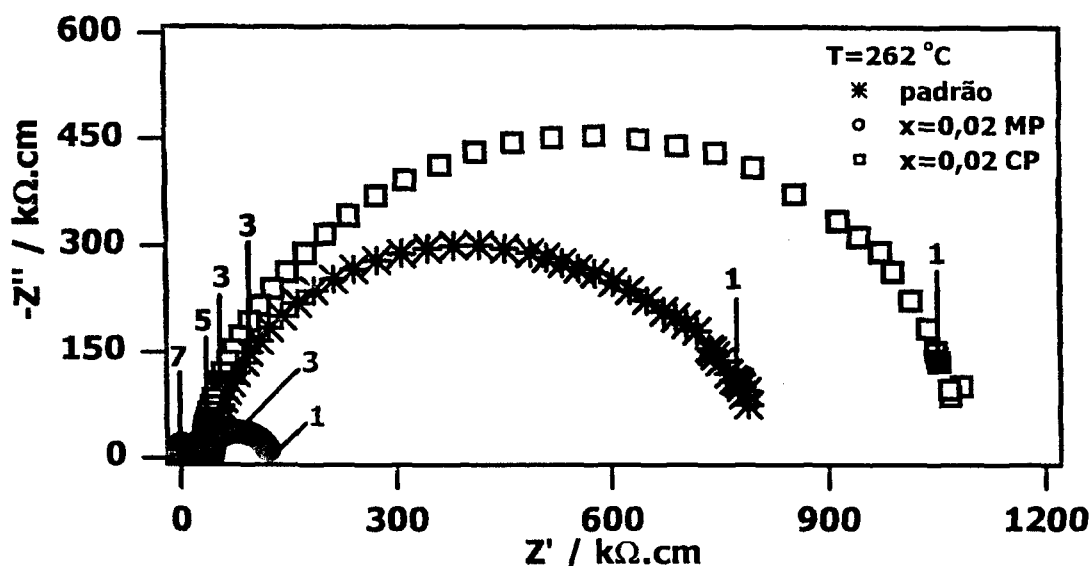


Figura 42: Diagramas de impedância para as amostras de céria-íttria (padrão) e céria-íttria-praseodímia ( $x=0,02$ ), preparadas pelas rotas MP e CP.  $T_{\text{medida}} = 262$  °C.

Na figura 42, novamente, assim como o observado para a céria ítria, o componente intragranular é menos resistivo que o componente intergranular, embora a região de alta frequência não esteja bem definida nesta figura. Pode-se observar que a resistividade do componente intergranular do material preparado pela rota MP é relativamente menor do que a mesma do material preparado pela rota CP. Isso pode estar relacionado à diferença na densidade de contornos de

grãos ou ainda à segregação do praseodímio (quando preparado por mistura – MP), podendo resultar numa fase de menor resistividade. Outro fator a ser observado na figura está relacionado à comparação com a amostra padrão. Pode-se notar que o semicírculo relacionado ao efeito de bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão para amostra padrão apresentou um comportamento intermediário entre as duas rotas de adição do segundo dopante. Para analisar o efeito do co-dopante no componente intragranular, a região de altas frequências foi ampliada, e é apresentado na figura 43.

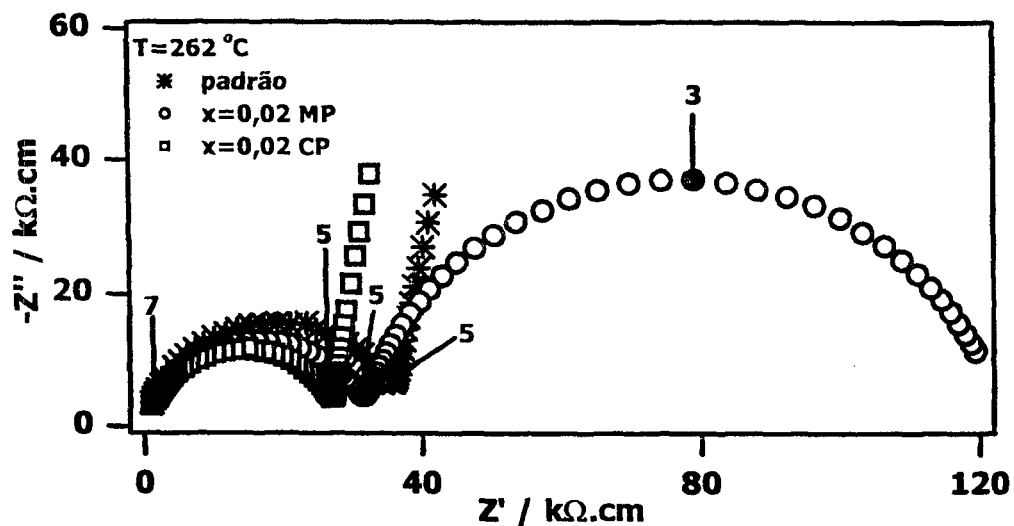


Figura 43: Diagramas de impedância da região de altas frequências para as amostras padrão e  $x=0,02$ -CP, e diagrama de impedância para amostra  $x=0,02$ -MP.  $T_{\text{medida}} = 262 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Na figura 43 verifica-se que as amostras contendo  $x=0,02$  e a amostra padrão apresentam resistividade intragranular similar. No entanto essas amostras apresentam resistividade menor que a amostra padrão. As amostras contendo  $x=0,06$  também foram analisadas e os seus respectivos diagramas são apresentados na figura 44. Para comparação, o diagrama da amostra padrão foi plotado juntamente.

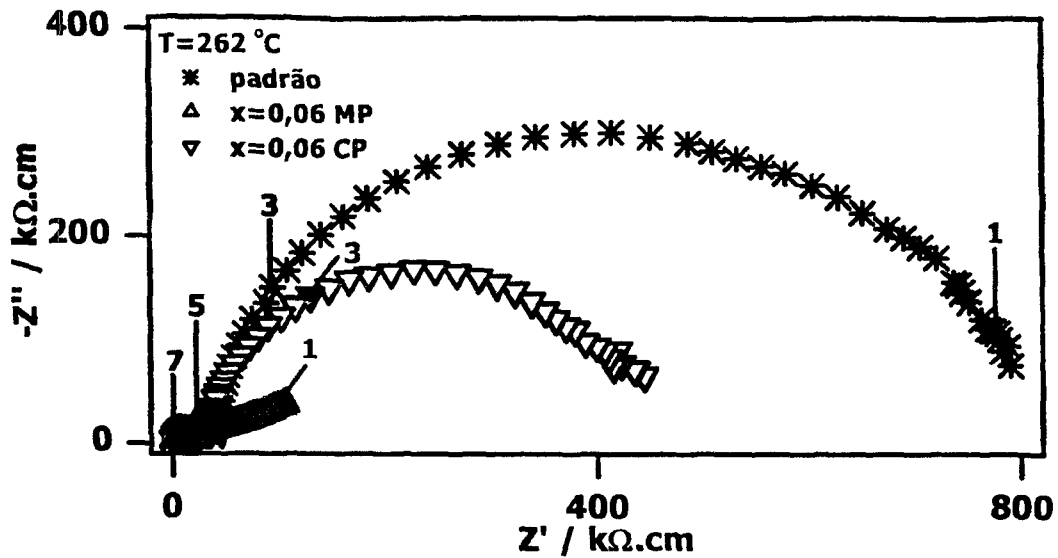


Figura 44: Diagramas de impedância para as amostras de céria-íttria (padrão) e céria-íttria-praseodímia ( $x=0,06$ ), preparadas pelas rotas MP e CP.  $T_{\text{medida}} = 262 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Na figura 44, observa-se que ambas amostras co-dopadas apresentam menor resistividade intergranular do que a amostra padrão, diferentemente do observado no caso das amostras contendo  $x=0,02$ . Além disso, verifica-se que o comportamento intergranular da amostra preparada pela rota MP difere daqueles apresentados pelas amostras CP e padrão, bem como daquele apresentado pela amostra contendo menor teor de praseodímio. A região de altas frequências foi ampliada e é mostrada na figura 45.

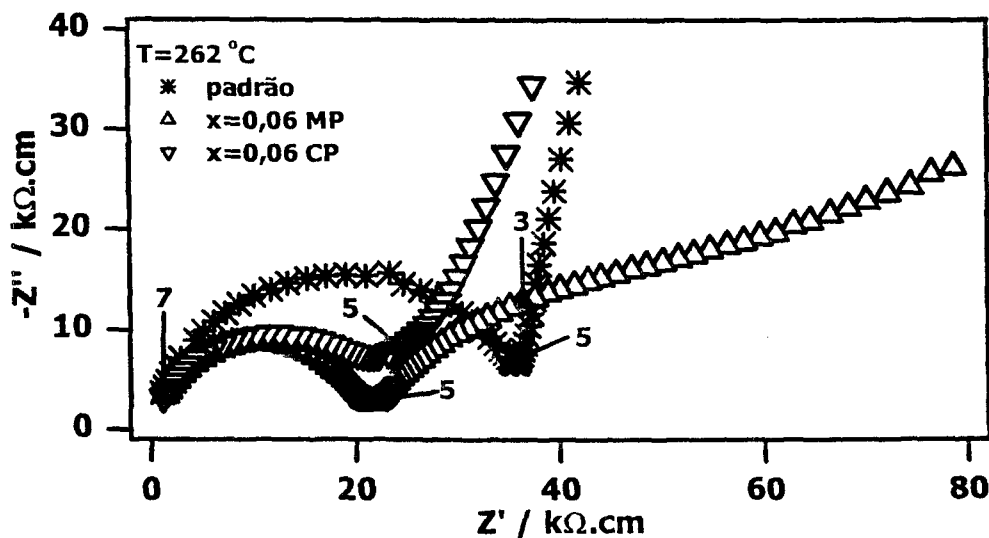


Figura 45: Diagramas de impedância da região de altas frequências para as amostras padrão  $x=0,06$ -CP e diagrama de impedância para a amostra  $x=0,06$ -MP.  $T_{\text{medida}} = 262 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A figura 45 mostra, com maior evidência, a diferença entre as amostras co-dopadas e a amostra padrão. Para o teor de  $x=0,06$  a resistividade intragranular das amostras é relativamente menor que a da amostra padrão, similar ao observado nas amostras  $x=0,02$ . Isso sugere que o aumento do teor de co-dopante diminui a resistividade intragranular. Ainda na figura 45 observa-se o comportamento do componente intergranular da amostra preparada pela rota MP. Para frequências inferiores a  $10^5$  Hz a forma do diagrama de impedância da amostra contendo  $x=0,06$  sugere a existência de um semicírculo, mas que não é facilmente resolvido. O grau de superposição dos semicírculos não permitiu a deconvolução dos espectros de impedância, com precisão confiável, para análise desse fenômeno.

Com o intuito de verificar o efeito do teor de dopantes nos diagramas de impedância dessas amostras, as medidas de amostras preparadas pela mesma rota, mas contendo diferentes teores de co-dopantes são apresentados nas figuras 46 e 47.

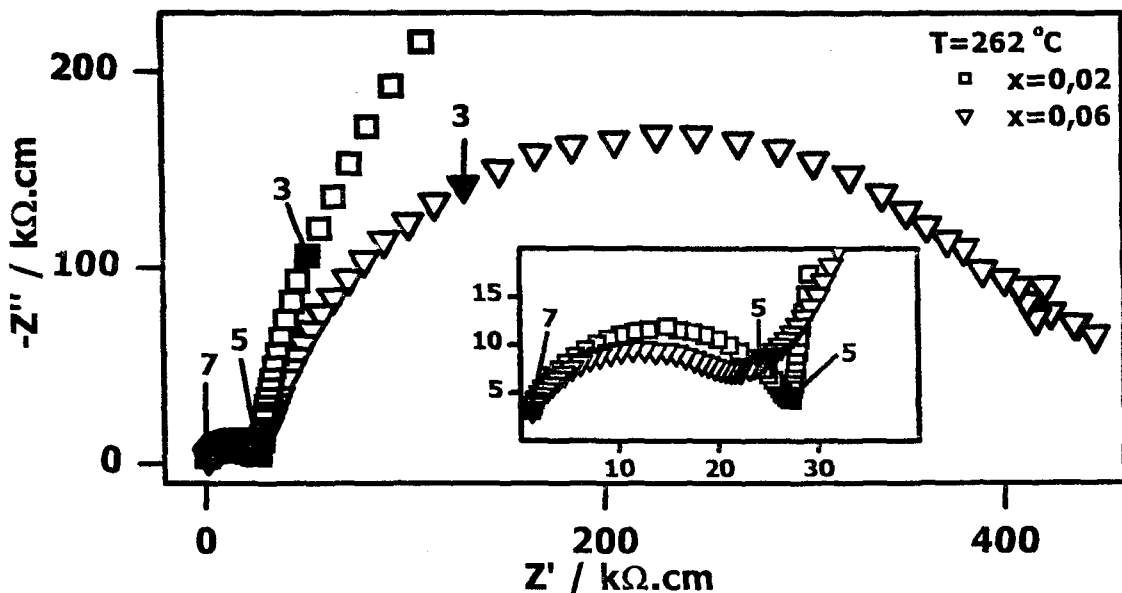


Figura 46: Diagramas de impedância para as amostras preparadas pelas rota CP, contendo diferentes teores de praseodímio.  $T_{\text{medida}} = 262 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A figura 46 mostra os diagramas de impedância das amostras co-precipitadas contendo  $x=0,02$  e  $x=0,06$ . A ampliação da região de altas frequências é apresentada no *insert* da figura 46. Verifica-se que o aumento do teor de co-dopante diminui tanto a resistividade intergranular como a intragranular. Os diagramas de impedância das amostras preparadas pela rota da mistura são apresentados na figura 47.

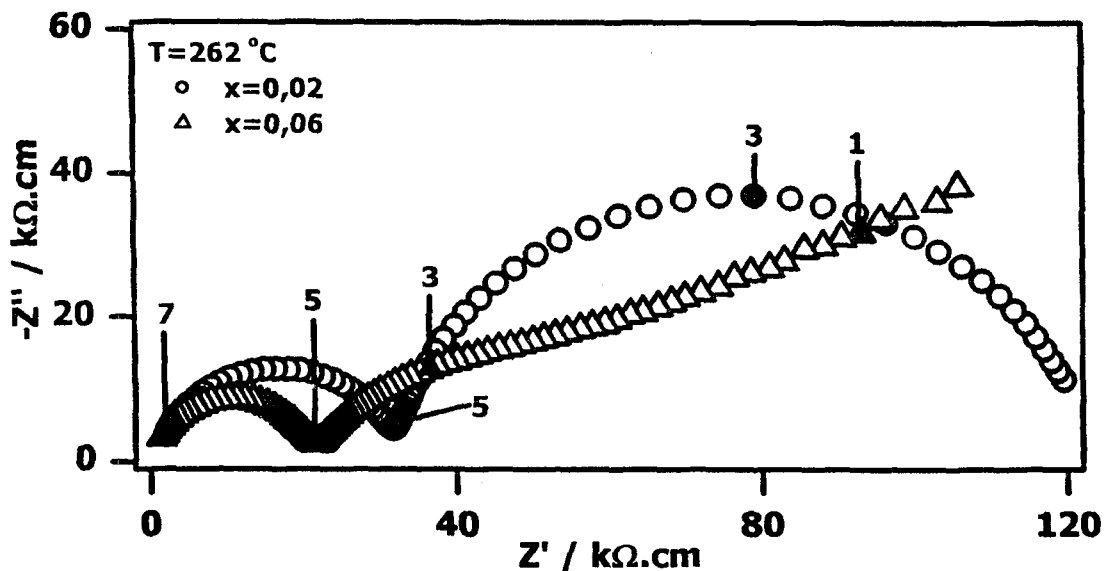


Figura 47: Diagramas de impedância para as amostras preparadas pela rota MP, contendo diferentes teores de praseodímio.  $T_{\text{medida}} = 262 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Na figura 47 observa-se que a resistividade intragranular diminui com o aumento do teor de co-dopante, assim como observado para as amostras co-precipitadas.

A análise dos diagramas de impedância das amostras em diferentes temperaturas possibilitou a obtenção dos respectivos gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica. Inicialmente serão apresentados na figura 48 os gráficos de Arrhenius de todas as composições estudadas.

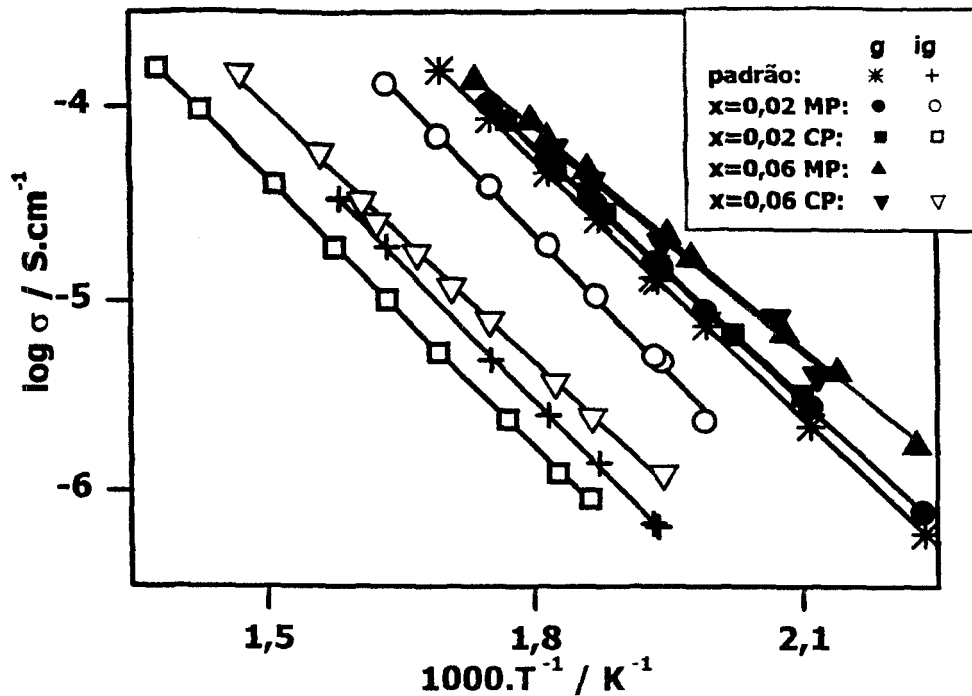


Figura 48: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica para as amostras preparadas pelas rotas CP e MP contendo diferentes teores de praseodímio. Para fins de comparação são também plotados os gráficos da amostra padrão.

Comparando com a amostra padrão, as amostras co-dopadas apresentam maior condutividade intragranular. Esse aumento, entretanto, é bem menor que uma ordem de grandeza. Outro aspecto importante é com relação ao teor de co-dopantes. Independentemente da rota utilizada, a condutividade intragranular é praticamente a mesma. Além disso, os gráficos de Arrhenius das amostras  $x=0,02$  são aproximadamente paralelos ao da amostra padrão, indicando que o mecanismo de condução neste caso é o mesmo para as três amostras. Entretanto para as amostras  $x=0,06$  a inclinação do gráfico de Arrhenius muda, devendo fornecer um valor de energia de ativação aparente inferior ao da amostra padrão. Isso está relacionado com alteração no mecanismo de condução. A pequena variação observada na condutividade intragranular com a concentração de praseodímio é numericamente pequeno, mas pode também ser consequência de uma mudança na constante dielétrica dos grãos devido a co-dopagem. A figura 48 mostra a evolução do logaritmo da frequência de relaxação dos componentes intra e intergranular nas amostras contendo diferentes teores de praseodímio e

preparadas pelas duas técnicas de síntese comparativamente ao da amostra padrão.

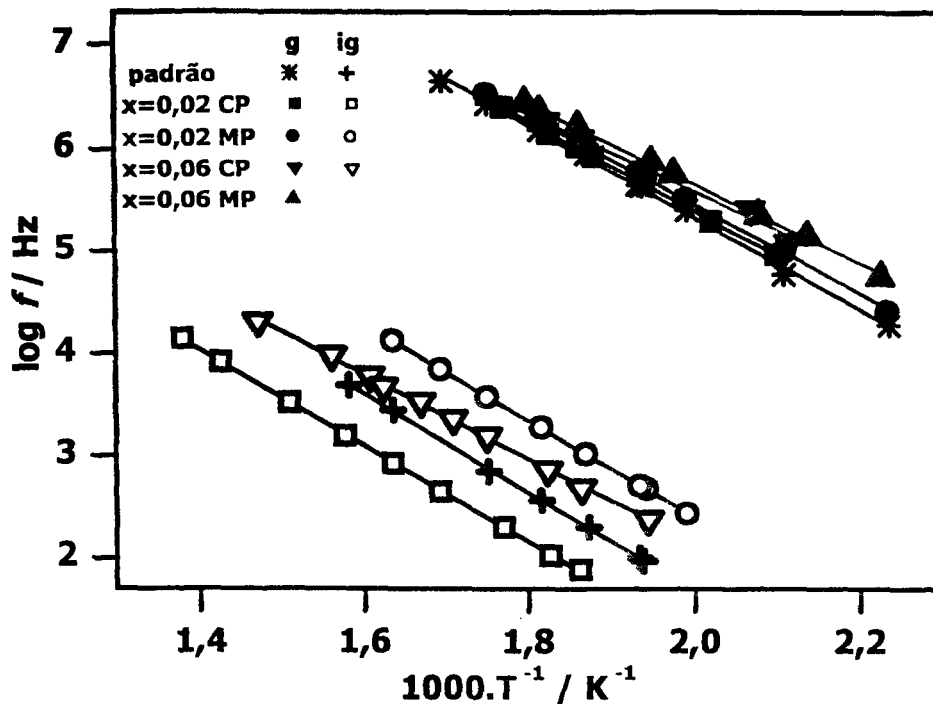


Figura 49: Variação do logaritmo da frequência de relaxação com a temperatura de medida das amostras preparadas pelas rotas CP e MP com diferentes teores de praseodímio.

Comparando os resultados obtidos para o componente intragranular com aqueles apresentados anteriormente na figura 24 (item I), é possível afirmar que neste caso a variação tanto na frequência de relaxação quanto na condutividade intragranular são conseqüência de mudanças na constante dielétrica que por sua vez depende da composição química do material.

Com relação ao componente intergranular da condutividade (figura 48), as amostras contendo  $x=0,02$  preparadas pelas rotas CP e MP apresentam comportamentos distintos em relação à condutividade intergranular da amostra padrão. A uma mesma temperatura, a amostra preparada pela rota CP apresenta uma condutividade um pouco menor daquela da amostra padrão. Por outro lado, a amostra preparada pela mistura apresenta uma maior condutividade quando comparada com a da amostra padrão. A amostra preparada pelo rota CP contendo  $x=0,06$  apresenta condutividade intergranular um pouco superior a da amostra

padrão. Da mesma forma como ocorre para os grãos em amostras policristalinas a condutividade do componente intergranular está diretamente relacionada com a constante dielétrica da fase intergranular. Na figura 49 é mostrada também a variação do logaritmo da frequência de relaxação do componente intergranular com a temperatura de medida das diferentes amostras. Verifica-se por essa figura, que a evolução do logaritmo da frequência de relaxação é similar a da condutividade. Portanto, a fase intergranular é diferente nas diferentes amostras estudadas. Não foram encontrados na literatura trabalhos que fizessem o estudo dos componentes intra e intergranular separadamente. Em geral os resultados são apresentados em termos da condutividade total do eletrólito, como por exemplo da referência [44], onde são mostrados os resultados da condutividade total da composição  $(\text{Ce}_{0,83}\text{Sm}_{0,17})_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-y}$  para  $x=0$ ; 0,01; 0,05 e 0,10. Os resultados de condutividade total da referência [44] (fig4) apresentam um comportamento similar ao da condutividade intergranular mostrado na figura 48. Segundo esses autores, o aumento da condutividade total com o aumento do teor de co-dopante se deve ao aumento da contribuição eletrônica para a condutividade total. Como nessa referência, os autores verificaram que o número de transferência iônico diminui com o aumento do teor de co-dopante (para  $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ , o número de transferência iônico é 1,01 para  $x=0$ ; 1,00 para  $x=0,02$ , 0,86 para  $x=0,05$  e 0,63 para  $x=0,10$ ) e concluíram que o aumento da condutividade total está relacionado com o aumento da contribuição da condutividade eletrônica.

O efeito desprezível na condutividade iônica para baixos teores de co-dopante foi também confirmado para baixos teores de co-dopante para a  $\text{Ce}_{0,80}\text{Gd}_{0,18}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$  [47]. Por outro lado outros pesquisadores [79, 80] verificaram o aumento da condutividade iônica da céria-samária e céria-gadolínia co-dopadas com praseodímio. Esse aumento foi atribuído a uma diminuição da resistividade intergranular [80]. Outro fator que pode ocasionar essa diferença no comportamento do componente intergranular é o tamanho médio de grãos em cada amostra.

Para efeito de comparação, as curvas de condutividade total para as amostras contendo  $x=0,02$  e  $x=0,06$  preparadas pelas duas rotas MP e CP são apresentadas juntamente com um gráfico de Arrhenius obtido da literatura (figura 50).

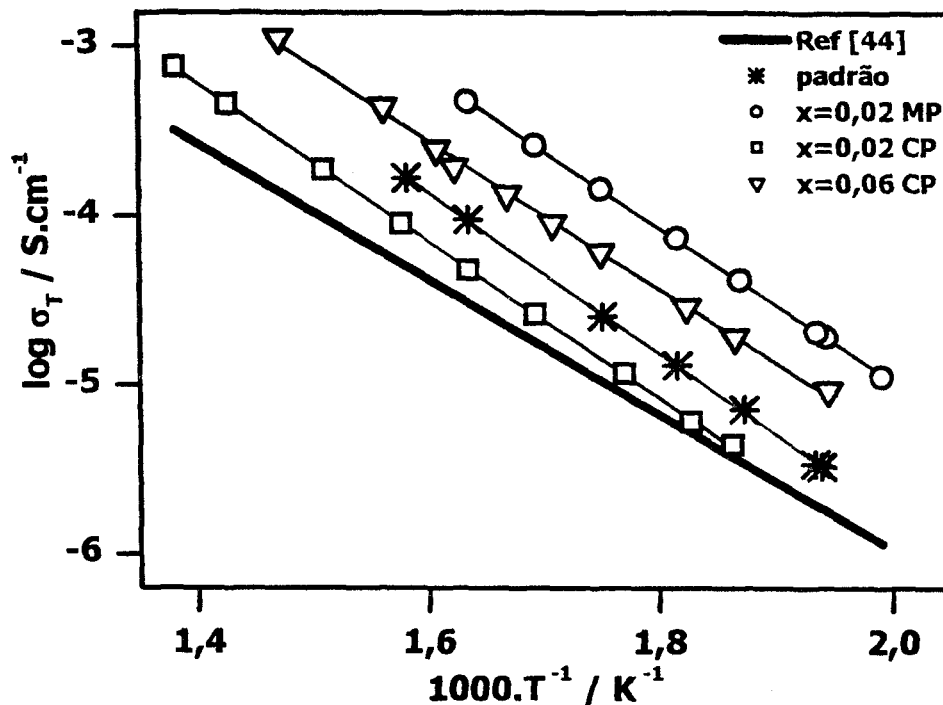


Figura 50: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica para as amostras preparadas por diferentes rotas, e contendo diferentes concentrações de co-dopante. Linha cheia = dados da referência [44], para  $x=0,02$ .

Na figura 50, a curva da referência 44, refere-se à amostra de  $(\text{Ce}_{0,83}\text{Sm}_{0,17})_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_{2-8}$  preparada pelo processo hidrotérmico, e sinterizada a  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 10 h. Nesse trabalho os autores mediram a condutividade iônica por espectroscopia de impedância, na faixa de frequências de 0,1 Hz a 20 kHz [44]. Os dados dos autores apresentados na figura 50 referem-se a condutividade total da amostra.

Os resultados experimentais apresentados nessa figura foram obtidos a partir da análise dos diagramas de impedância para as diferentes temperaturas. Essa análise permite obter o valor da resistência total (contribuição intragranular e intergranular), a partir do qual é possível calcular o valor da condutividade total ( $\sigma=\rho^{-1}$ ). Pode-se observar pela figura que a condutividade das amostras

preparadas neste trabalho varia com a rota de síntese adotada e com o aumento da concentração de co-dopante, semelhante ao observado pelos autores da referência [44].

A curva da referência 44 e aquela obtida neste trabalho para  $x=0,02$ -CP são muito próximas. A diferença observada pode ser atribuída a forma como foi calculado o teor de praseodímio adicionado. Apesar disto, a evolução da condutividade com o teor de praseodímio é similar.

Para verificar o efeito do teor de co-dopante na condutividade dos componentes intra e inter granular, foi determinada a condutividade elétrica para esses componentes separadamente na temperatura de 300 °C. Esses resultados são apresentados na figura 51.

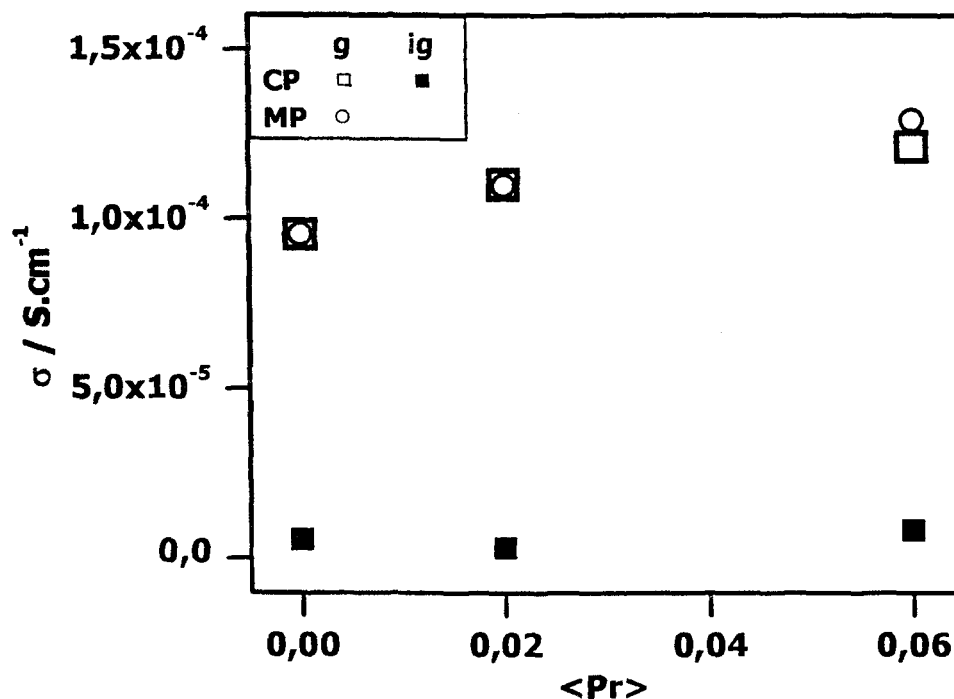


Figura 51: Valores da condutividade elétrica intra e intergranular em função do teor de co-dopante. Valores determinados para a temperatura de 300 °C.

Como pode ser observado nessa figura, não há uma variação significativa na condutividade elétrica das amostras preparadas pelas diferentes rotas para a temperatura de 300 °C, apesar desses resultados sugerirem um pequeno aumento na condutividade intragranular. Para a temperatura de 650 °C os resultados são mostrados na figura 52.

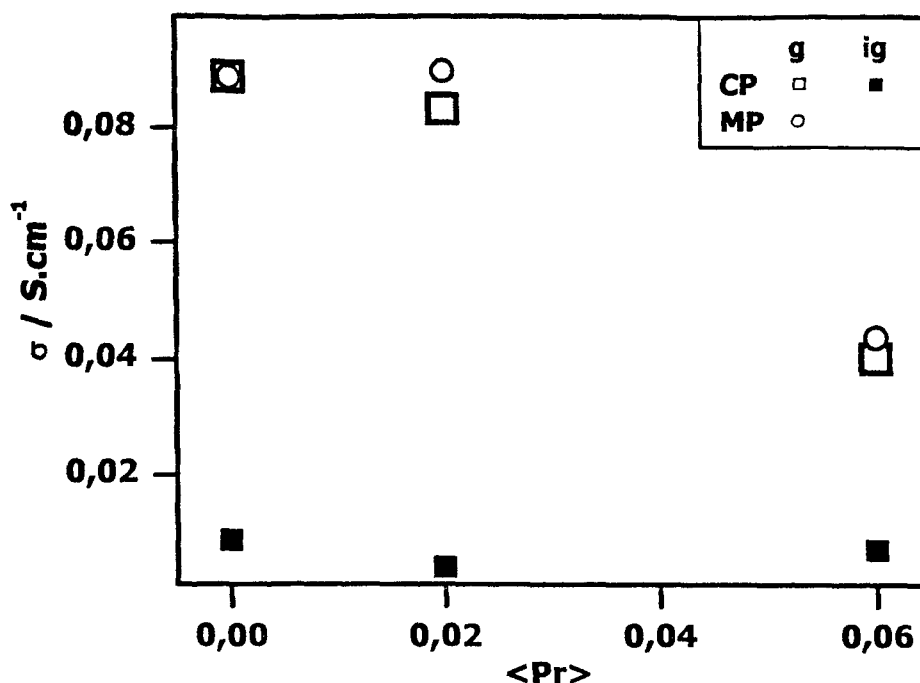


Figura 52: Valores da condutividade elétrica intra e intergranular em função do teor de co-dopante. Valores determinados para a temperatura de 650 °C.

Neste caso, os valores de condutividade foram extrapolados a partir dos gráficos de Arrhenius (figura 48). Assim como para a 300 °C, a condutividade intergranular independe do teor de praseodímio adicionado. No entanto, a condutividade intragranular diminui para teores crescentes de praseodímio, independentemente da rota de síntese. Essa diminuição na condutividade intragranular deve estar associada com um aumento do componente eletrônico para a condutividade elétrica da amostra.

A partir dos gráficos de Arrhenius (figura 48) é possível calcular a energia de ativação aparente  $E$ , do processo de condução. Os valores de energia de ativação das amostras estudadas encontram-se na tabela 13. Além disso, são apresentados valores das capacitâncias específicas  $C$ , relacionadas aos componentes intra ( $g$ ) e intergranular ( $ig$ ).

Tabela 13: Parâmetros de condutividade elétrica obtidos para as diferentes amostras.

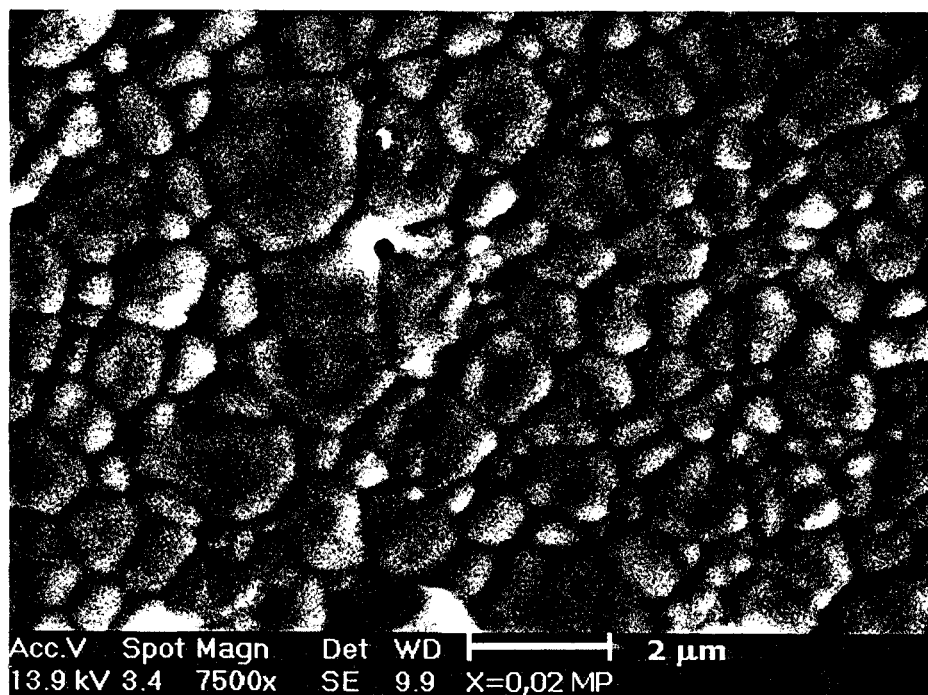
Parâmetro	$E_g$ / eV	$E_{ig}$ / eV	$C_g$ / F.cm <sup>-1</sup>	$C_{ig}$ / F.cm <sup>-1</sup>
padrão	0,87	0,94	$4,95 \cdot 10^{-12}$	$1,09 \cdot 10^{-9}$
x=0,02 - CP	0,84	0,91	$2,42 \cdot 10^{-12}$	$0,76 \cdot 10^{-9}$
x=0,02 - MP	0,85	0,93	$1,98 \cdot 10^{-12}$	$0,71 \cdot 10^{-9}$
x=0,06 - CP	0,74	0,85	$1,83 \cdot 10^{-12}$	$0,31 \cdot 10^{-9}$
x=0,06 - MP	0,74	—	$1,59 \cdot 10^{-12}$	—

Na tabela 13, os valores de energia de ativação aparente para os componentes intra e intergranular, para as amostras preparadas por diferentes rotas são similares. Pode ser visto, entretanto, que tanto o componente intragranular quanto o intergranular apresentam uma diminuição da energia de ativação aparente com o aumento do teor de co-dopante.

Em trabalho recente [81], a condutividade elétrica do óxido de praseodímio foi investigada por espectroscopia de impedância. Foi mostrado que a fase  $\beta$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , apresenta uma alta condutividade total ( $6,77 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) com energia de ativação de 0,52 eV. Outras fases tais como  $\text{Pr}_5\text{O}_9$  e  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$  apresentam condutividades inferiores. Os autores também demonstraram que o óxido de praseodímio não é um condutor puramente eletrônico, apresentando um componente iônico, e as capacitâncias da fase  $\beta$  para os semicírculos de alta e baixa frequências são da ordem de  $10^{-12}$  e  $10^{-10}$  F, respectivamente. Para a solução sólida céria-praseodímia [77] a energia de ativação diminui de  $\approx 1$  para  $\approx 0,5$  eV com o aumento do teor de praseodímio de  $x=0$  para  $x=0,30$ . Assim, tanto o aumento da condutividade eletrônica com o aumento do teor de co-dopantes quanto os valores relativamente baixos da energia de ativação do óxido de praseodímio e da solução sólida de céria-praseodímia podem ser responsáveis pela diminuição dos valores de energia de ativação aparente determinados neste trabalho.

Os valores de capacitância específica calculados estão dentro do esperado para a condução intra ( $10^{-12}$  a  $10^{-11}$  F.cm<sup>-1</sup>) e intergranular ( $10^{-10}$  a  $10^{-8}$  F.cm<sup>-1</sup>), confirmando que para as condições de medida utilizadas neste trabalho a condutividade é puramente iônica para  $x=0,02$  e apresenta um componente iônico maior que o eletrônico para  $x=0,06$ .

As amostras contendo diferentes teores de praseodímio foram fraturadas, as superfícies de fratura foram polidas, atacadas termicamente e observadas em microscópio eletrônico de varredura com o intuito de determinar o tamanho médio de grãos, para correção do gráfico de Arrhenius do componente intergranular quanto à densidade de contornos de grãos. Assim, foram observadas as amostras  $x=0,02$  MP e CP e a amostra  $x=0,06$  CP. As micrografias obtidas são apresentadas na figura 53.



a)

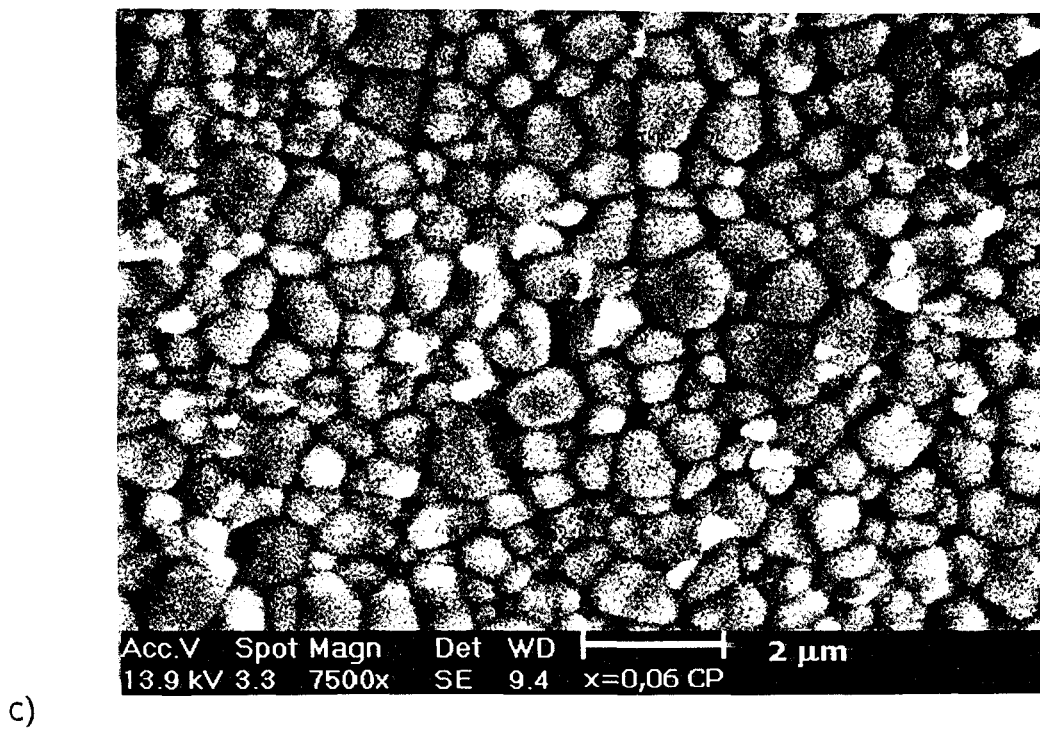
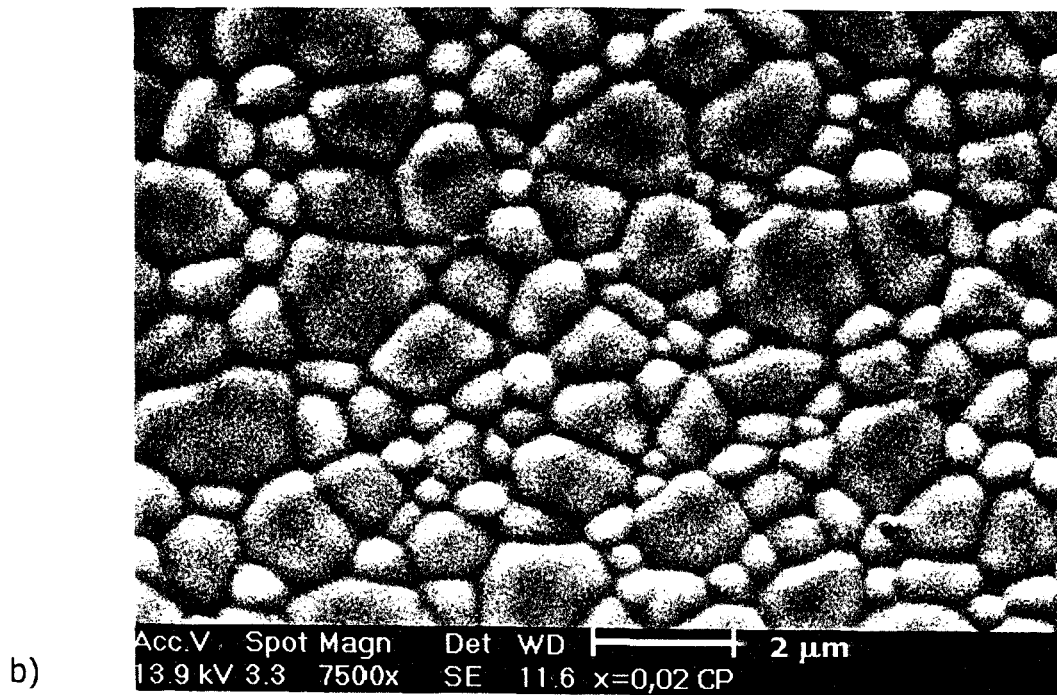


Figura 53: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das superfícies de fratura polidas e atacadas termicamente. Amostras: x=0,02-MP (a), x=0,02-CP (b) e x=0,06-CP (c). Aumento de 7500 vezes.

Os principais aspectos observados nas micrografias apresentadas na figura 53 são porosidade desprezível e grãos com morfologia uniforme. O tamanho médio de grãos foi determinado pelo método dos interceptos e é apresentado na tabela 14.

Tabela 14: Tamanho médio de grãos das amostras  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Pr_xO_{2-\delta}$  e da amostra padrão.

Amostra	G / $\mu\text{m}$
padrão	1,6
x=0,02-MP	1,3
x=0,02-CP	1,4
x=0,06-CP	1,1

Como pode ser visto na tabela 14, o tamanho médio de grãos está entre  $\approx 1$  e  $\approx 1,5 \mu\text{m}$  não apresentando variação significativa com o aumento do teor de co-dopante. Com a determinação do tamanho médio de grãos, foi feita a correção dos gráficos de Arrhenius da condutividade intergranular das amostras estudadas (figura 54).

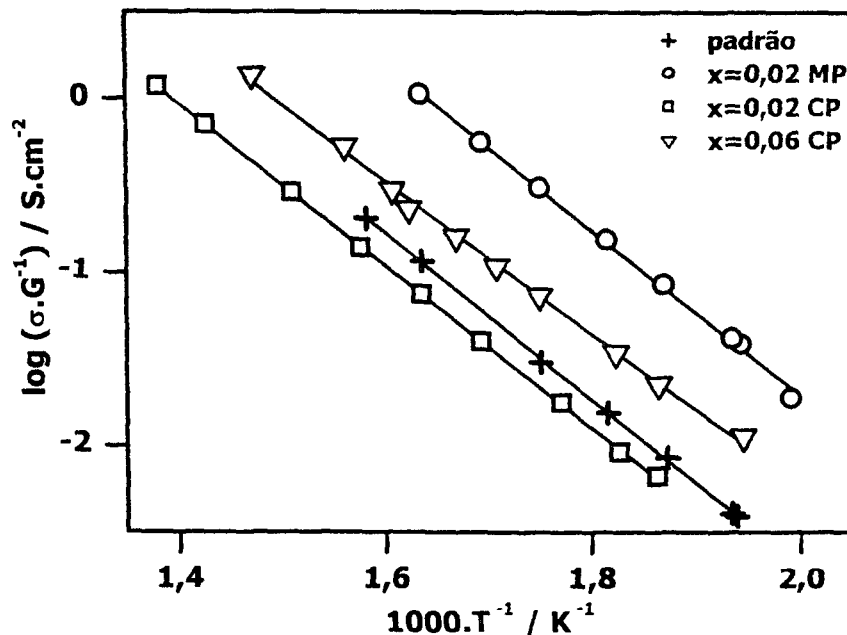


Figura 54: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do componente intergranular das amostras de  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Pr_xO_{2-\delta}$  e da amostra padrão.

Essa figura mostra que a evolução do componente intergranular da condutividade mostrada na figura 48 é a mesma da figura 54, e portanto a densidade de contornos de grãos não é o responsável por essa evolução.

Com base nos resultados apresentados fica evidente que a forma de preparo das cerâmicas é um fator importante nas propriedades físicas e microestruturais das amostras, podendo explicar algumas das discordâncias mostradas na literatura. Observou-se também que a adição de praseodímio acima de  $x=0,02$  não promove melhoria significativa na condutividade elétrica das cerâmicas de céria-íttria co-dopadas com o mesmo.

### III. $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15-x}\text{Tb}_x\text{O}_{2-\delta}$

#### A. Aspectos Gerais

Com base nos resultados obtidos para as amostras de céria-íttria-praseodímia foram definidas as condições de síntese de céria-íttria-térbia. As amostras foram preparadas apenas por co-precipitação dos hidróxidos dos três cátions. A rota de síntese foi essencialmente a mesma utilizada na co-precipitação da céria-íttria-praseodímia. O comportamento da céria-íttria-térbia durante toda a síntese é semelhante ao da céria-íttria-praseodímia. A coloração desenvolvida pelo material durante as etapas envolvidas (precipitação, filtragem, lavagem, secagem e calcinação) são semelhantes às da céria-íttria-praseodímia. Após a sinterização, as amostras de céria-íttria-térbia apresentam uma coloração púrpura, mais escura que a da céria-íttria-praseodímia, e igualmente mais escura, quanto maior o teor de co-dopante. A calcinação dos pós foi feita a 400 °C por 2 h ao ar. Os pós foram compactados e sinterizados a 1450 °C por 4 h.

## B. Caracterização

Após a sinterização a 1450 °C por 4 h, foi determinada a densidade aparente dessas amostras. A tabela 15 apresenta os valores obtidos da densidade em porcentagem da densidade teórica calculada pela regra da mistura, para compactos de céria-íttria-térbia, bem como da céria-íttria padrão.

Tabela 15: Valores de densidade aparente em % da densidade teórica para amostras contendo diferentes teores de óxido de térbio ( $d_{th}$  é a densidade teórica calculada a partir da regra da mistura).

<b>Material</b>	<b><math>d_{th} / \text{g.cm}^{-3}</math></b>	<b><math>\%d_{th}</math></b>
x=0,00	7,003	97,0
x=0,02	7,066	96,1
x=0,06	7,190	95,8

De acordo com os valores apresentados na tabela 15, verifica-se que não há uma variação significativa na densificação das amostras com diferentes teores de térbia. Dados da literatura <sup>[44]</sup> indicam que a adição de Tb aos compostos à base de céria mantém elevada a densificação das mesmas, acima de 95% da densidade teórica esperada. No entanto nessa referência não é citado o valor de densidade teórica assumida para as devidas composições.

As amostras sinterizadas foram fraturadas e as superfícies de fratura observadas em microscópio eletrônico de varredura. As micrografias correspondentes podem ser visualizadas na figura 55.

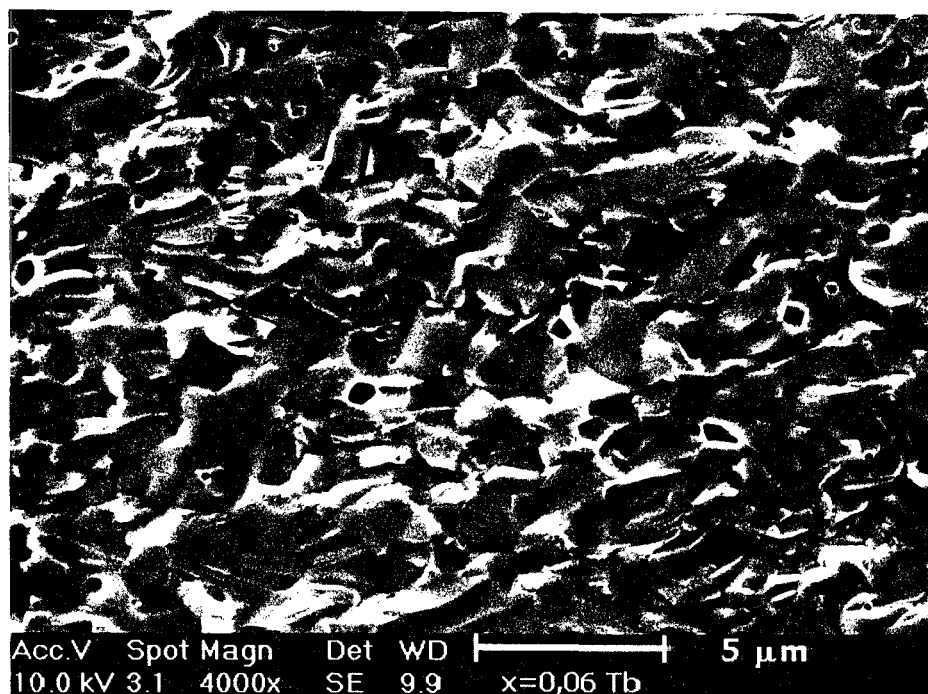
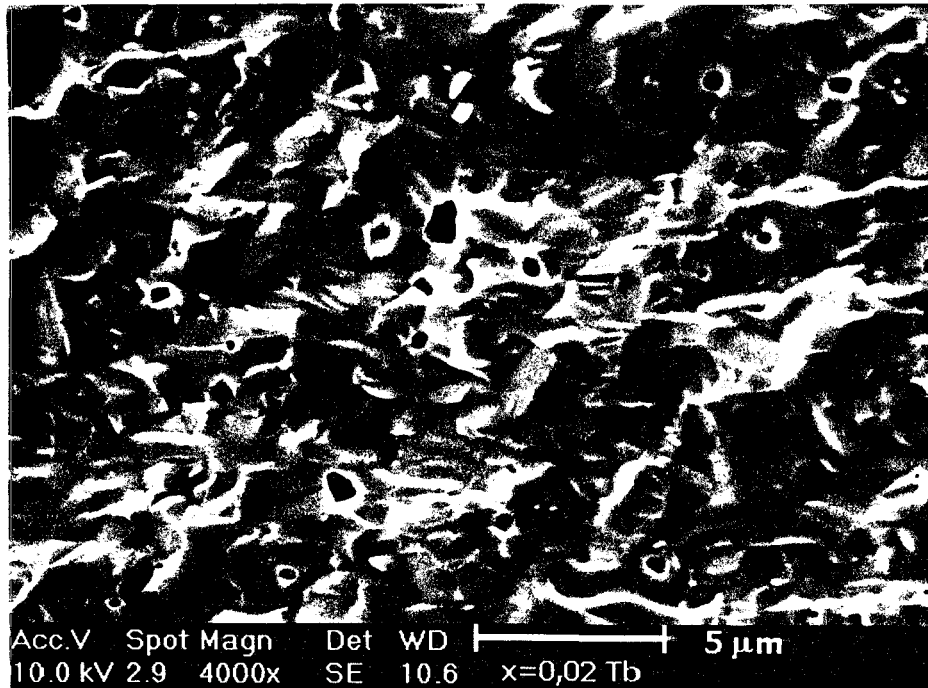


Figura 55: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura das amostras contendo diferentes teores de Tb: Acima  $x=0,02$ . Abaixo  $x=0,06$ . Aumento de 4000 x.

As superfícies de fratura das amostras contendo diferentes teores de Tb apresentadas na figura 55 mostram que predominantemente a fratura ocorre por mecanismo intragranular, independentemente do teor de Tb presente. Além disso, observa-se que as superfícies de fratura são aparentemente homogêneas, com poucos poros e sem micro-heterogeneidades visíveis ao microscópio eletrônico de varredura, semelhante ao observado pelos autores da referência [48]. Não foram encontradas na literatura informações sobre o mecanismo de fratura de cerâmicas à base de céria co-dopadas com óxido de térbio. No entanto, no caso das cerâmicas de céria dopadas com outros óxidos, como disprósia, ou érbia [82], o mecanismo de fratura é semelhante ao observado neste trabalho.

Através da microscopia Raman é possível observar a superfície dos compactos sinterizados contendo diferentes teores de térbio, assim como visto anteriormente no caso da praseodímia. De forma análoga às amostras co-precipitadas de céria-ítria-praseodímia, não foram observadas regiões contendo algum tipo de fase segregada, visível ao microscópio óptico. Os espectros das amostras contendo diferentes teores de térbio são apresentados na figura 56.

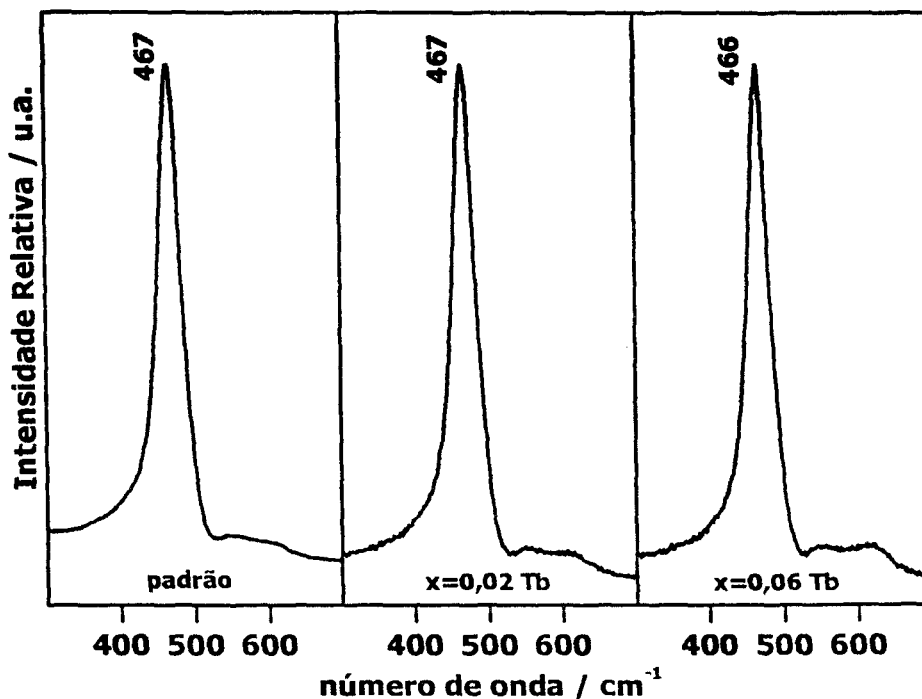


Figura 56: Espectros Raman da superfície externa das amostras de céria-ítria-térbio contendo diferentes teores de co-dopante.

Os espectros Raman da figura 56 são similares àqueles obtidos para a céria-íttria-praseodímia preparadas pela co-precipitação.

As amostras sinterizadas foram submetidas a medidas de resistividade elétrica pela técnica de espectroscopia de impedância, com o intuito de verificar a influência do óxido de térbio nas propriedades elétricas da céria-íttria. Diagramas típicos para as amostras analisadas são apresentados na figura 57.

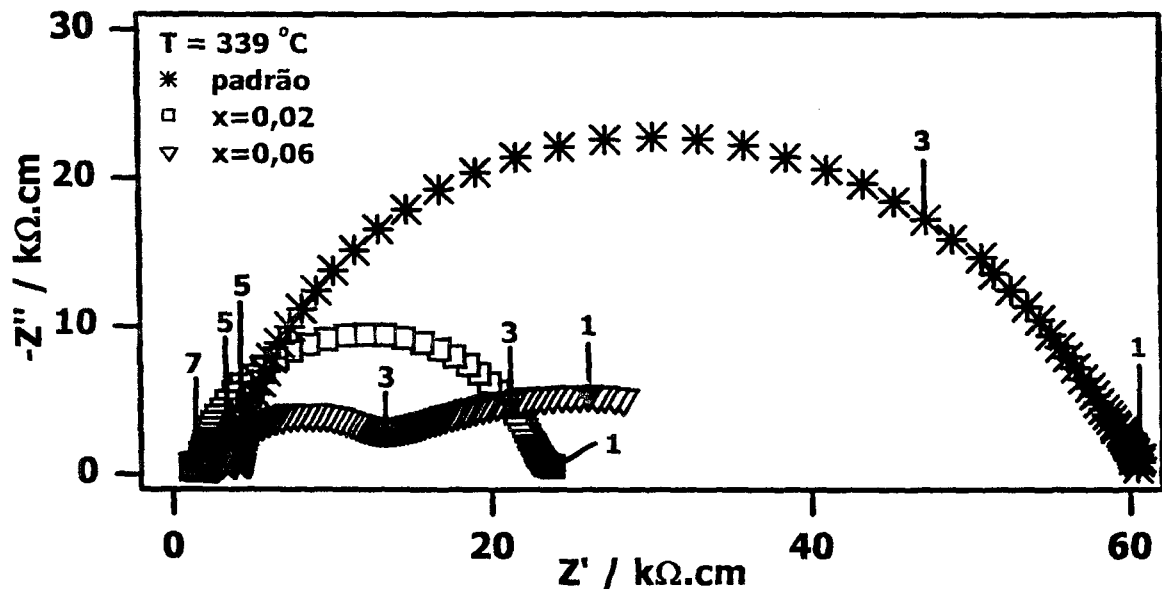


Figura 57: Diagramas de impedância para as amostras padrão, e co-dopadas com térbio.  $T_{\text{med}} = 339\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Como observado anteriormente, tanto no caso da céria-íttria como no caso da céria-íttria-praseodímia, o componente intergranular é mais resistivo do que o componente intragranular, embora a região de altas frequências não esteja bem definida nesta figura. Verifica-se também que ambas amostras co-dopadas apresentam resistividade intergranular inferior a da amostra céria-íttria padrão. Para analisar o efeito do co-dopante no componente intragranular, a região de altas frequências foi ampliada, e é apresentado na figura 58.

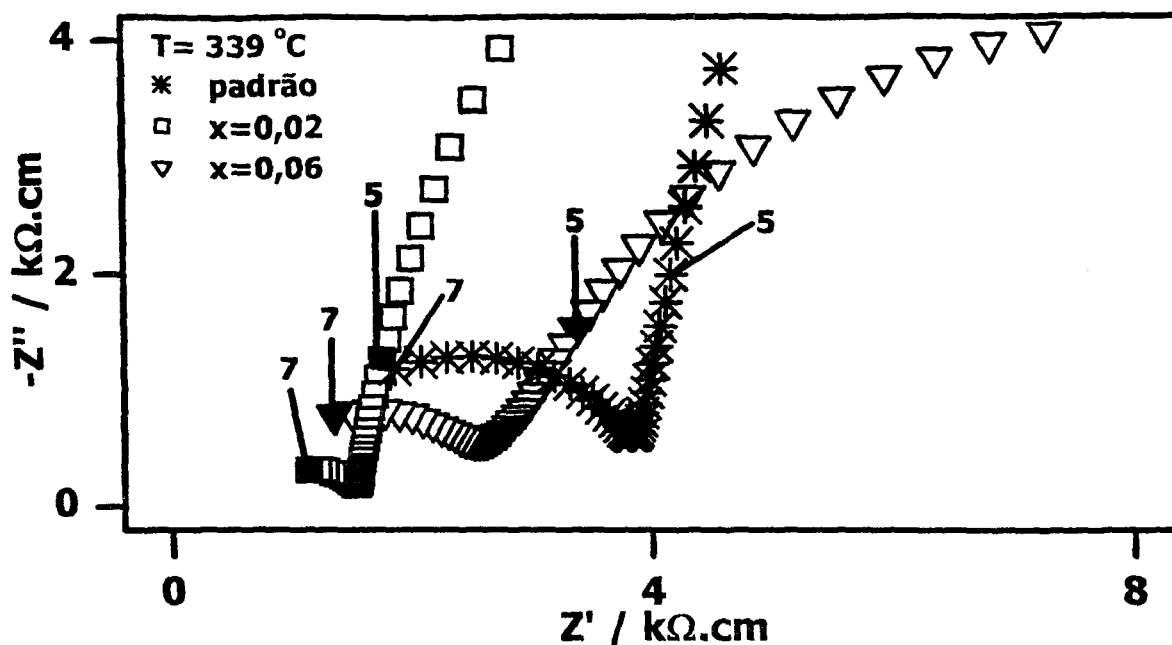


Figura 58: Diagramas de impedância da região de altas frequências para as amostras padrão, e co-dopadas com térbio.  $T_{\text{medida}} = 339 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Na figura 58 é mostrada a evolução do comportamento da resistividade intragranular para temperatura de medida relativamente baixa ( $\leq 400 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Ou seja, para  $x=0,02$  a condutividade é maior que a amostra padrão, mas para  $x=0,06$  há uma diminuição da condutividade intragranular. Esse comportamento se altera para temperaturas mais altas como será mostrado posteriormente. Isso se deve a diferença na energia de ativação do processo de condução dessas amostras.

A análise dos diagramas de impedância dessas amostras em diferentes temperaturas de medida permitiu a obtenção dos respectivos gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica apresentados a seguir, na figura 59.

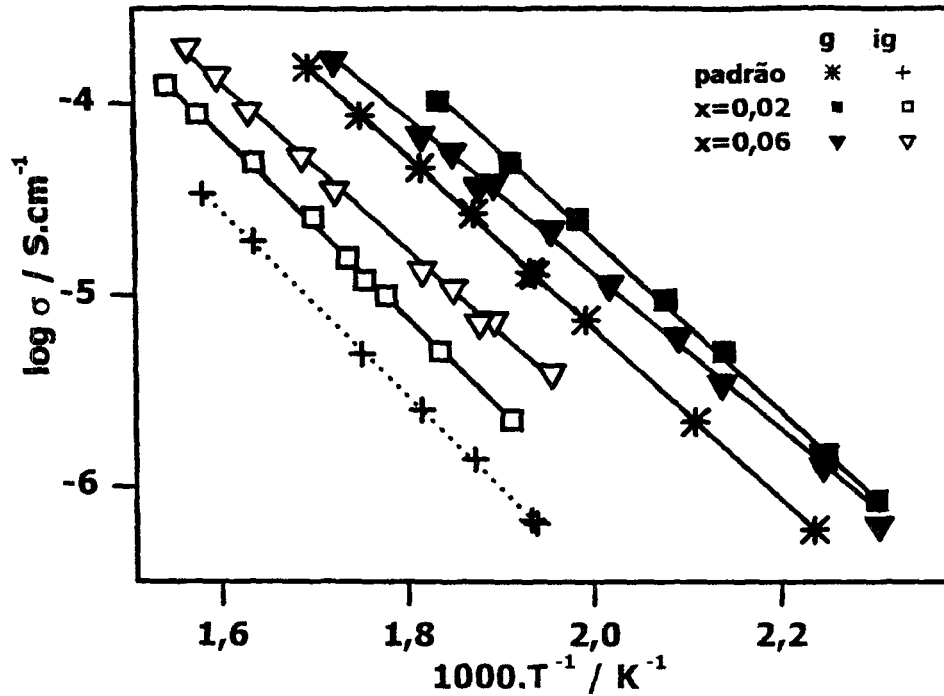


Figura 59: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica para as amostras padrão e co-dopadas. Para fins de comparação são também plotados os gráficos da amostra padrão.

Na figura 59, os componentes intergranulares das amostras co-dopadas são mais resistivos que os intragranulares, da mesma forma como ocorre na amostra padrão, bem como nas amostras co-dopadas com praseodímio. Os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras contendo diferentes teores de co-dopante foram comparados com dados da literatura e são mostrados na figura 60.

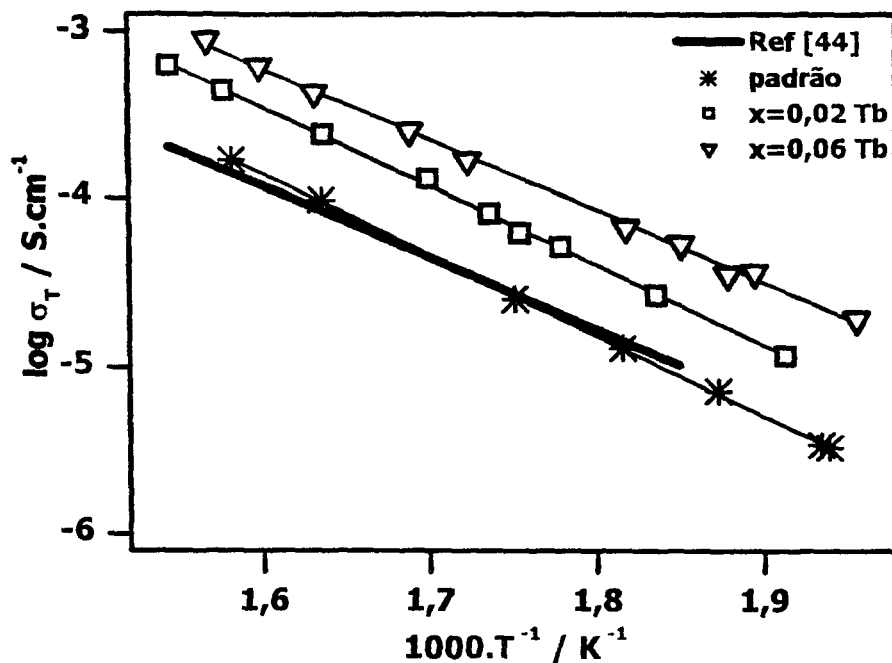


Figura 60: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica para materiais à base de céria utilizando como co-dopante a térbia.

Na figura 60, o gráfico da referência [44], refere-se à amostra de  $(\text{Ce}_{0,83}\text{Sm}_{0,17})_{0,98}\text{Tb}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$  preparada pelo processo hidrotérmico, e sinterizada a  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 10 h. Nesse trabalho os autores mediram a condutividade iônica por espectroscopia de impedância, na faixa de frequências de 0,1 Hz a 20 kHz [44]. Os dados dos autores apresentados na figura 60 referem-se à condutividade total da amostra. No entanto, os autores não descrevem o efeito da co-dopagem nos dois componentes da condutividade separadamente. Embora o teor total de co-dopante utilizado nessa referência seja o mesmo, há uma diferença na forma de substituição feita.

Na figura 60, embora os comportamentos das amostras contendo  $x=0,02$  não sejam idênticos, observa-se que, da mesma forma que para a co-dopagem com o praseodímio, há um aumento na condutividade total como aumento do teor de co-dopante.

Para verificar o efeito do teor de co-dopante na condutividade dos componentes inter e intragranular foi determinada a condutividade elétrica para esses componentes separadamente nas temperaturas de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esses resultados são apresentados nas figuras 61 e 62.

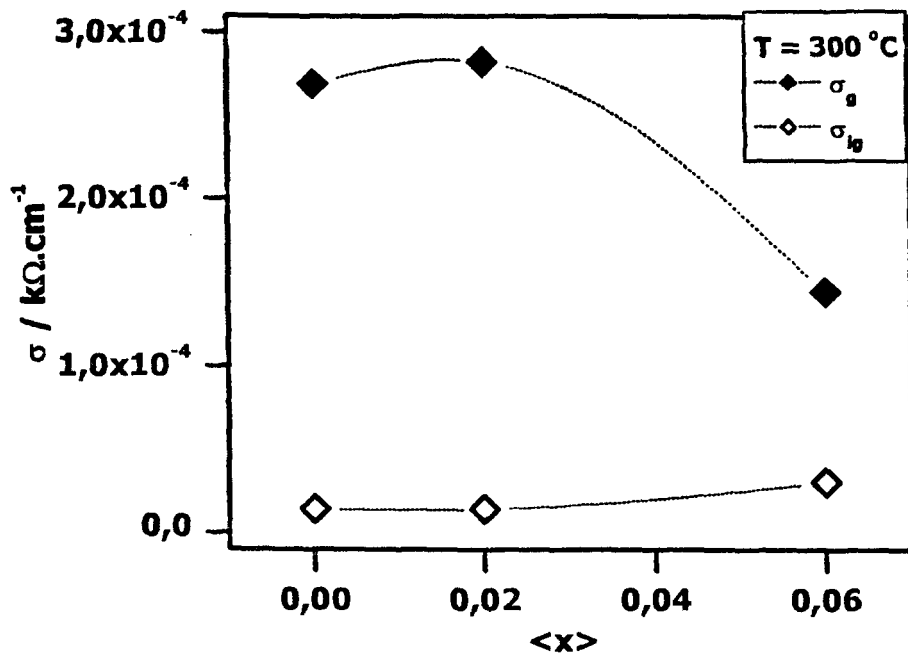


Figura 61: Gráficos da condutividade elétrica intra e intergranular em função do teor de co-dopante. Valores determinados para a temperatura de 300 °C.

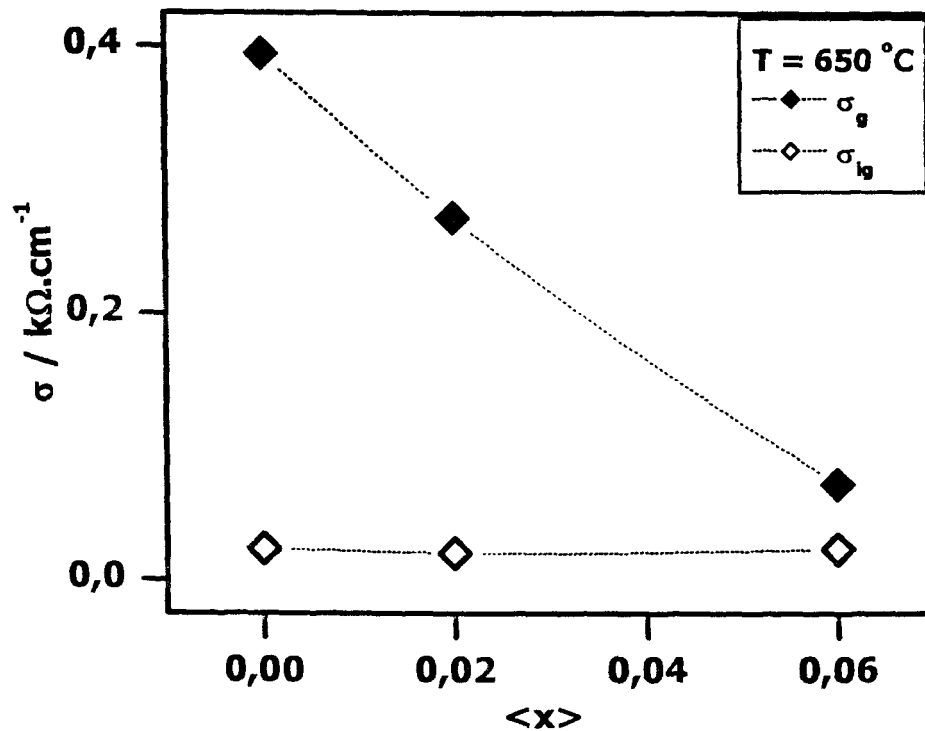


Figura 62: Gráficos da condutividade elétrica intra e intergranular em função do teor de co-dopante. Valores estimados para a temperatura de 650 °C.

Comparando as figura 61 e 62, observa-se que há uma tendência para a diminuição na condutividade elétrica do componente intragranular, independentemente da temperatura. No caso do componente intergranular, a condutividade é pouco influenciada pelo teor de co-dopante em ambos casos. Isso sugere que o óxido de térbio adicionado entra em solução sólida e que há pouco (ou nenhum) óxido de térbio segregado ou formando uma segunda fase. É importante ressaltar que os valores obtidos para a temperatura de 650 °C foram extrapolados a partir dos resultados obtidos pelas medidas elétricas

A partir do gráfico de Arrhenius (figura 60) é possível calcular a energia de ativação aparente  $E$ , do processo de condução. Os valores de energia de ativação aparente e das capacitâncias específicas das amostras estudadas são mostrados na tabela 16.

Tabela 16: Parâmetros de condutividade elétrica obtidos para as diferentes amostras.

<b>Amostra</b>	<b><math>E_g</math> / eV</b>	<b><math>E_{ig}</math> / eV</b>	<b><math>C_g</math> / F.cm<sup>-1</sup></b>	<b><math>C_{ig}</math> / F.cm<sup>-1</sup></b>
padrão	0,87	0,94	$4,95.10^{-12}$	$1,09.10^{-9}$
x=0,02 Tb	0,87	0,92	$4,84.10^{-12}$	$1,57.10^{-9}$
x=0,06 Tb	0,79	0,84	$5,78.10^{-12}$	$1,38.10^{-9}$

Pode ser visto na tabela 16 que o aumento do teor de co-dopante diminui o valor da energia de ativação para o processo de condução, tanto para o componente intragranular como para o componente intergranular. Da mesma forma que para a co-dopagem com praseodímio, a diminuição dos valores das energias de ativação intra e intergranular devem estar relacionadas tanto com o aumento da condutividade eletrônica com o aumento do teor de co-dopante, como os baixos valores da energia de ativação da solução sólida de céria-térbia e do óxido de térbio. Esse, assim como o praseodímio, forma óxidos não estequiométricos do tipo  $Tb_4O_7$  e  $Tb_5O_9$ .

A determinação do tamanho médio de grãos para estas amostras foi feita como intuito de verificar o comportamento elétrico do componente intergranular, corrigindo-se o mesmo com relação à densidade dos contornos de grãos. Neste

intuito, as amostras foram fraturadas, as superfícies de fratura foram polidas e atacadas termicamente. A figura 63 mostra micrografias representativas obtidas em microscópio eletrônico de varredura dessas amostras.

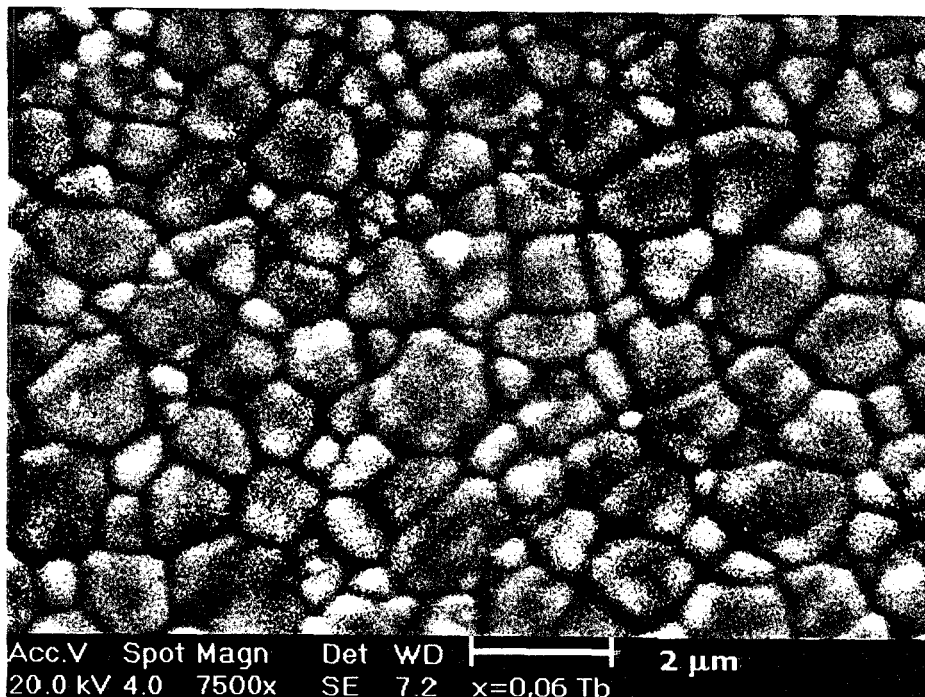
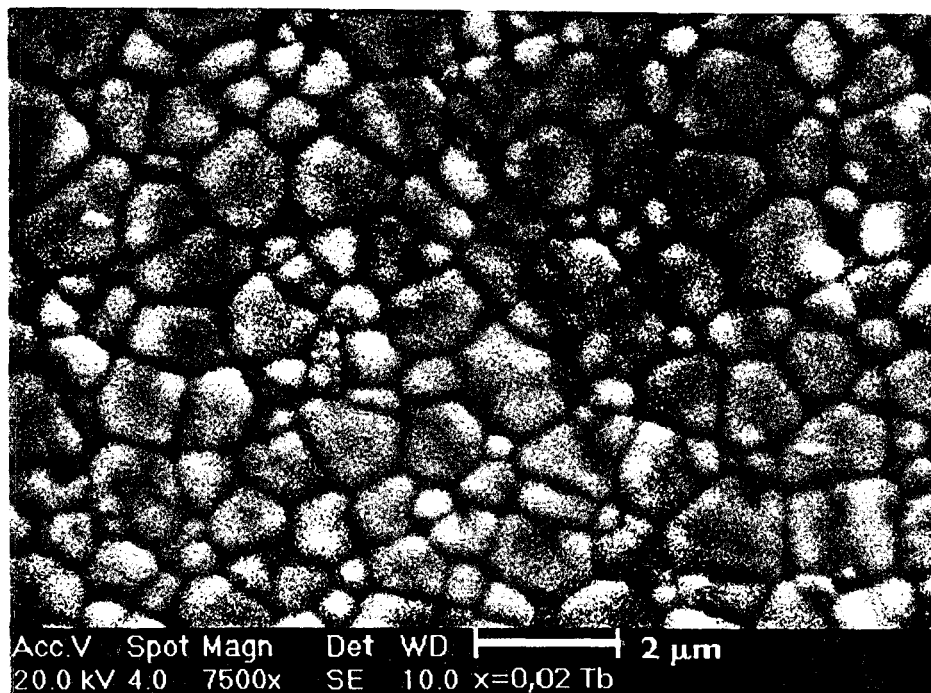


Figura 63: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura polida e atacada termicamente das amostras contendo  $x=0,02$  (acima) e  $x=0,06$  (abaixo) de Tb. Aumento de 7500 x.

Na figura 63 é possível observar que aparentemente as amostras são homogêneas sem indicação de segregação de fases, e que o tamanho de grãos é pouco dependente do teor de dopante adicionado. Além disso, verifica-se que ambas amostras apresentam tanto grãos grandes (da ordem de  $\sim 3 \mu\text{m}$ ) como grãos pequenos (da ordem de  $0,5 \mu\text{m}$ ). A determinação do tamanho médio dos grãos dessas amostras foi feita pelo método dos interceptos. Para a amostra contendo  $x=0,02$  obteve-se o valor de  $1,4 \mu\text{m}$ . Para a amostra contendo  $x=0,06$ , o valor obtido foi de  $1,5 \mu\text{m}$ . Assim, para baixos teores de Tb pode-se dizer que o tamanho médio de grãos é pouco influenciado pelo seu teor na solução sólida.

Como o tamanho médio de grãos é praticamente o mesmo para as duas amostras, a correção do componente intergranular com relação à densidade de contornos não altera o comportamento elétrico dessas amostras. A figura 64 mostra os gráficos de Arrhenius do componente intergranular da condutividade elétrica, corrigidos quanto à densidade de contornos de grãos.

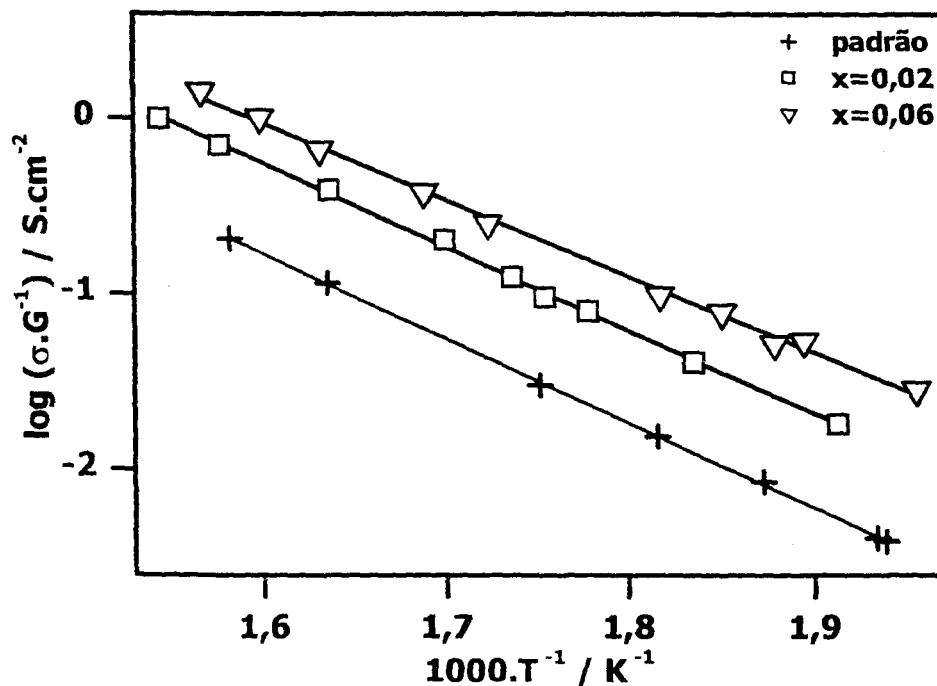


Figura 64: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do componente intergranular das amostras contendo diferentes teores de Tb.

Como pode ser visto nesta figura, ambas amostras apresentam uma condutividade elétrica superior à amostra padrão, mesmo considerando a densidade de contornos de grãos. Assim, o aumento da condutividade elétrica desse componente com o aumento do teor de Tb deve estar relacionado à presença do mesmo, embora não seja possível afirmar se isto ocorre pelo aumento da condutividade iônica ou da condutividade eletrônica. Entretanto é importante salientar que essa variação da condutividade é inferior a uma ordem de grandeza.

Com base nesses resultados pode-se afirmar que o efeito da adição do óxido de térbio nas cerâmicas de céria-íttria é similar ao efeito causado pela adição do óxido de praseodímio à mesma. O óxido de térbio parece promover mudanças pouco significativas nas propriedades físicas e elétricas da céria-íttria. A análise microestrutural dessas amostras mostrou que o tamanho médio de grãos é pouco influenciado pelo teor de co-dopante, além de mostrar que a co-precipitação dos três cátions promove a síntese de cerâmicas aparentemente homogêneas, sem a segregação de dopantes.

#### IV. $Ce_{1-x}(Y_{0,5}Dy_{0,5})_xO_{2-\delta}$

##### A. Aspectos Gerais

As amostras de céria-íttria-disprósia foram preparadas pela mesma rota seguida para as amostras de céria-íttria-térbia. No entanto, como o efeito da co-dopagem esperada pela adição do óxido de disprósio é diferente do esperado pela adição dos óxidos de praseodímio ou térbio, as composições escolhidas foram baseadas na composição final desejada, ou seja, no teor total de dopantes. Assim, as composições escolhidas foram:  $Ce_{1-x}(Y_{0,5}Dy_{0,5})_xO_{2-\delta}$  para  $x = 0,000; 0,030; 0,045; 0,065; 0,080$  e  $0,150$ . Para efeito de comparação, foram preparadas também amostras de céria-íttria sem disprósia, na mesma composição utilizada anteriormente,  $Ce_{0,85}Y_{0,15}O_{2-\delta}$ . Neste caso, como anteriormente, essas amostras foram denominadas "padrão". Os pós co-precipitados e secos foram calcinados a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 h. As amostras compactadas foram sinterizadas a  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 4 h. O cuidado do resfriamento lento foi mantido para essas amostras. Diferentemente das amostras co-dopadas com praseodímia e térbia, a co-dopagem com disprósia não modifica a coloração da céria. Ao passo que a co-dopagem com Pr e Tb intensificam a coloração da céria para púrpura, a co-dopagem com disprósia torna a céria mais clara, tendendo para um amarelado claro.

### B. Caracterização

Inicialmente foram obtidos os difratogramas das amostras sinterizadas. Esses difratogramas são apresentados na figura 65.

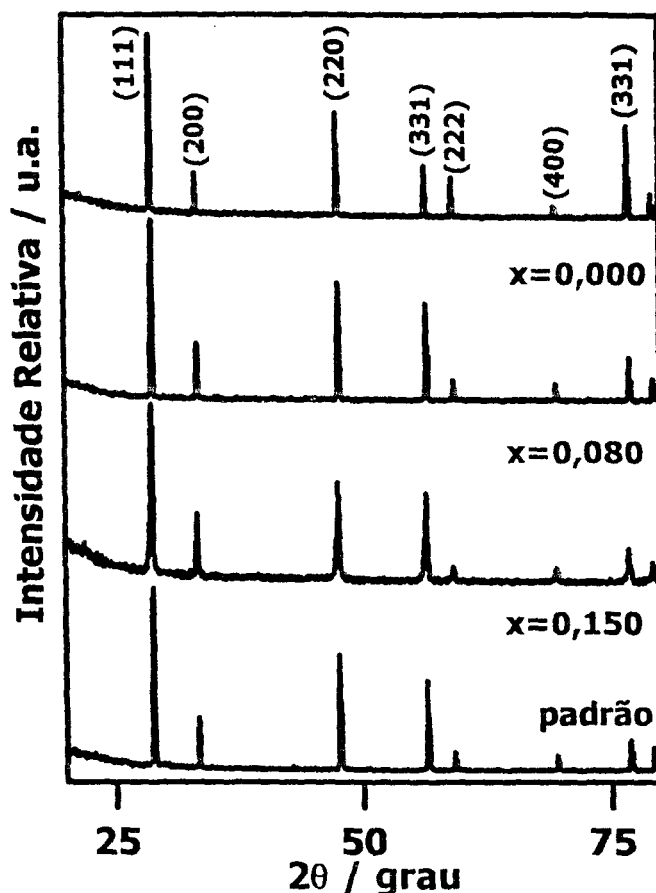


Figura 65: Difratogramas de raios X das pastilhas sinterizadas: padrão,  $x=0,150$ ,  $x=0,080$  e amostra sem dopantes ( $x=0,000$ ).

Os difratogramas das amostras sinterizadas apresentados na figura 65 são similares entre si. Novamente observa-se que apresentam picos relativos à fase cúbica do óxido de cério IV, sem nenhum pico relativo ao óxido de ítrio ou ao do óxido de disprósio. Isso fica acentuado quando comparado os difratogramas das amostras padrão,  $x=0,080$  e  $x=0,150$  com a amostra sem dopantes ( $x=0,000$ ). Os compactos sinterizados apresentam elevada cristalinidade, com picos estreitos, quando comparados aos difratogramas dos pós calcinados. Esse resultado sugere a formação da solução sólida entre os três óxidos presentes, além do aumento na cristalinidade.

Foi feita a medida do tamanho médio de cristalito por difratometria de raios X dos pós calcinados e das pastilhas sinterizadas. Para efeito de comparação, o tamanho médio de cristalito para a céria-íttria padrão também foi calculado. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 17.

Tabela 17: Valores do tamanho médio de cristalito para as amostras  $Ce_{1-x}(Y_{0,5}Dy_{0,5})_xO_{2-\delta}$  calcinadas ( $t_c$ ) e sinterizadas ( $t_s$ ), e valores do índice efetivo.

Material	$t_c$ / nm	$t_s$ / nm	IE
x=0,000	7,1	97,5	—
x=0,030	6,7	83,2	0,737
x=0,045	6,6	62,0	0,741
x=0,065	6,6	49,3	0,745
x=0,080	6,5	51,0	0,749
x=0,150	6,3	34,6	0,765
padrão	5,8	101,1	0,644

Como pode ser observado na tabela 17, a co-dopagem com disprósia, no caso dos pós calcinados, apresenta variação no tamanho médio de cristalito semelhante ao dos outros co-dopantes. No entanto nota-se uma diminuição do tamanho médio de cristalito com o aumento do teor total de dopantes. No caso do material sinterizado, observa-se que ao contrário da praseodímia e da térbia, a disprósia promove redução considerável do tamanho médio de cristalito ( $\sim 50\%$ ), porém não é uma redução diretamente proporcional ao aumento do teor de dopantes.

Ainda pela tabela 17 verifica-se que o aumento do teor de dopantes aumenta o valor do índice efetivo. Assim, conforme as referências, deve-se esperar que o aumento do teor de dopantes ocasione um aumento da condutividade elétrica dessas amostras. O índice efetivo não foi calculado para a amostra  $x=0,000$  porque o índice foi sugerido pelos autores para determinar uma composição ótima tal que a distorção na rede cristalina fosse mínima e ao mesmo tempo proporcionasse um máximo de condutividade iônica. A amostra  $x=0,000$  não possui cátions dopantes, e assim, não há distorção na rede.

Através da microscopia Raman, pode-se observar a superfície externa dessas amostras durante a obtenção dos respectivos espectros. Novamente, assim como no caso da co-dopagem com térbia, não se observaram regiões de morfologia diferente como no caso da co-dopagem com praseodímia via rota da mistura. Os espectros das amostras contendo diferentes teores de co-dopante são apresentados na figura 66.

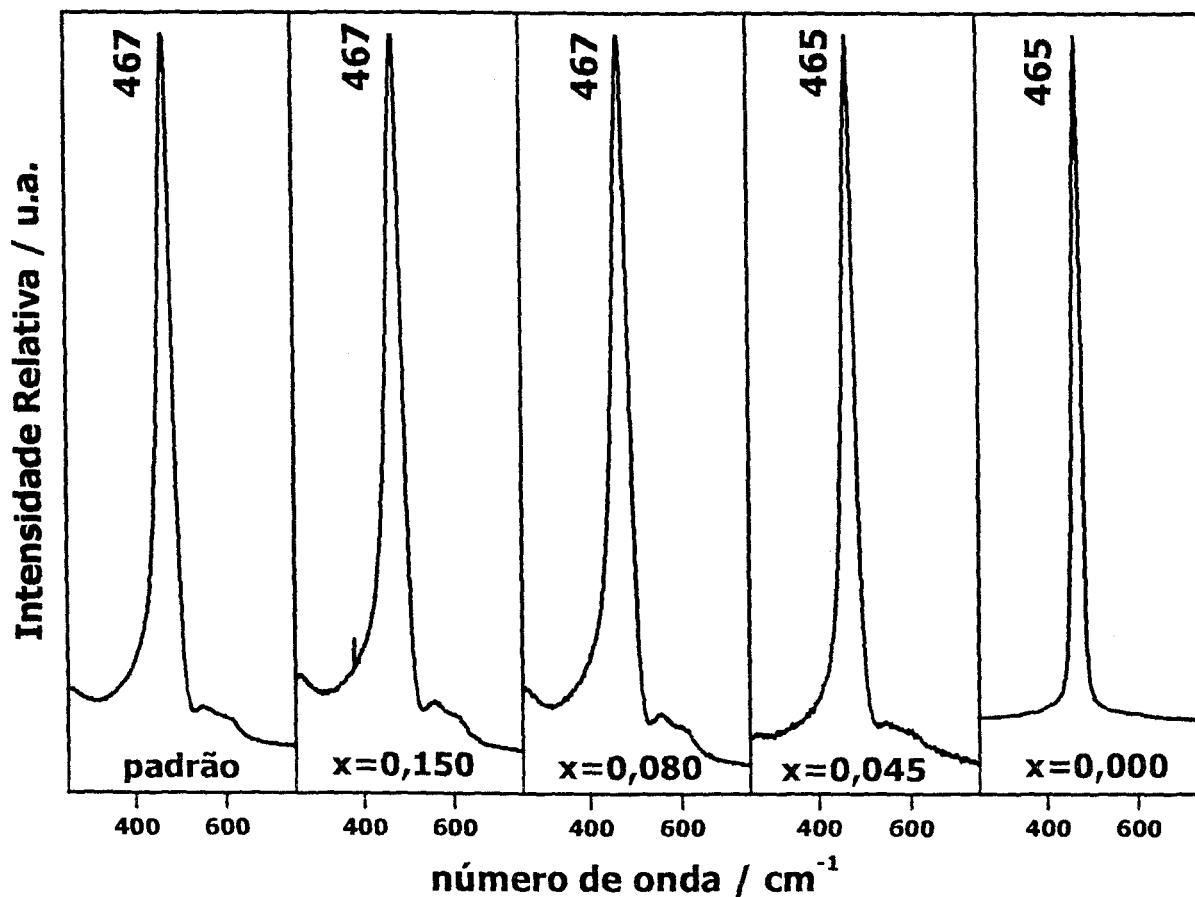


Figura 66: Espectros Raman das amostras sinterizadas contendo diferentes teores de dopantes e da amostra padrão.

Assim como observado para as amostras anteriormente citadas, os espectros das amostras co-dopadas com disprósia apresentam uma banda intensa em torno de  $460\text{ cm}^{-1}$  relacionada com o modo vibracional  $T_{2g}$  da estrutura cúbica da céria e duas bandas menos intensas na região de  $520$  a  $650\text{ cm}^{-1}$  relacionadas com as vacâncias de oxigênio. É importante notar que a amostra contendo  $x=0,000$  de dopante, ou seja, amostra de céria nominalmente pura não apresenta as

bandas relacionadas com as vacâncias de oxigênio, como observado na referência 83. Isso evidencia a criação de vacâncias de oxigênio através da dopagem e também da dupla dopagem.

Além disso, verifica-se que aparentemente não há indícios da presença de uma banda em torno de  $375\text{ cm}^{-1}$ , relacionada à formação da solução sólida entre disprósia e ítria [84]. Esses resultados associados aos resultados por difratometria de raios X sugerem que esteja ocorrendo a formação da solução sólida entre os três óxidos presentes.

A tabela 18 apresenta os valores de densidade aparente em função da densidade teórica calculada pela regra da mistura obtidos para os compactos de céria-ítria-disprósia, bem como da céria-ítria padrão.

Tabela 18: Valores de densidade aparente em % da densidade teórica para amostras contendo diferentes teores de dopantes (Y+Dy). ( $d_{th}$  é a densidade teórica calculada a partir da regra da mistura).

Material	$d_{th} / \text{g.cm}^{-3}$	$d_H / \%d_{th}$
x=0,000	7,215	91,4
x=0,030	7,205	95,3
x=0,045	7,201	96,1
x=0,065	7,195	94,2
x=0,080	7,190	95,6
x=0,150	7,171	95,2
padrão	7,003	97,0

Os resultados apresentados na tabela 18 indicam que a co-dopagem com disprósia e ítria aumenta a densificação da céria, mas esse efeito é dependente do teor de dopantes adicionado, já que aparentemente para teores acima de 0,045 não há uma melhora significativa da densificação das amostras. Em relação a amostra padrão, observa-se que, independentemente do teor de dopantes totais e mesmo considerando a diminuição natural da densidade teórica, a densificação dos compactos co-dopados é aproximadamente da mesma ordem de grandeza da amostra padrão.

Essas amostras contendo diferentes concentrações de disprósia foram submetidas a medidas elétricas. Os diagramas de impedância correspondentes são apresentados na figura 67.

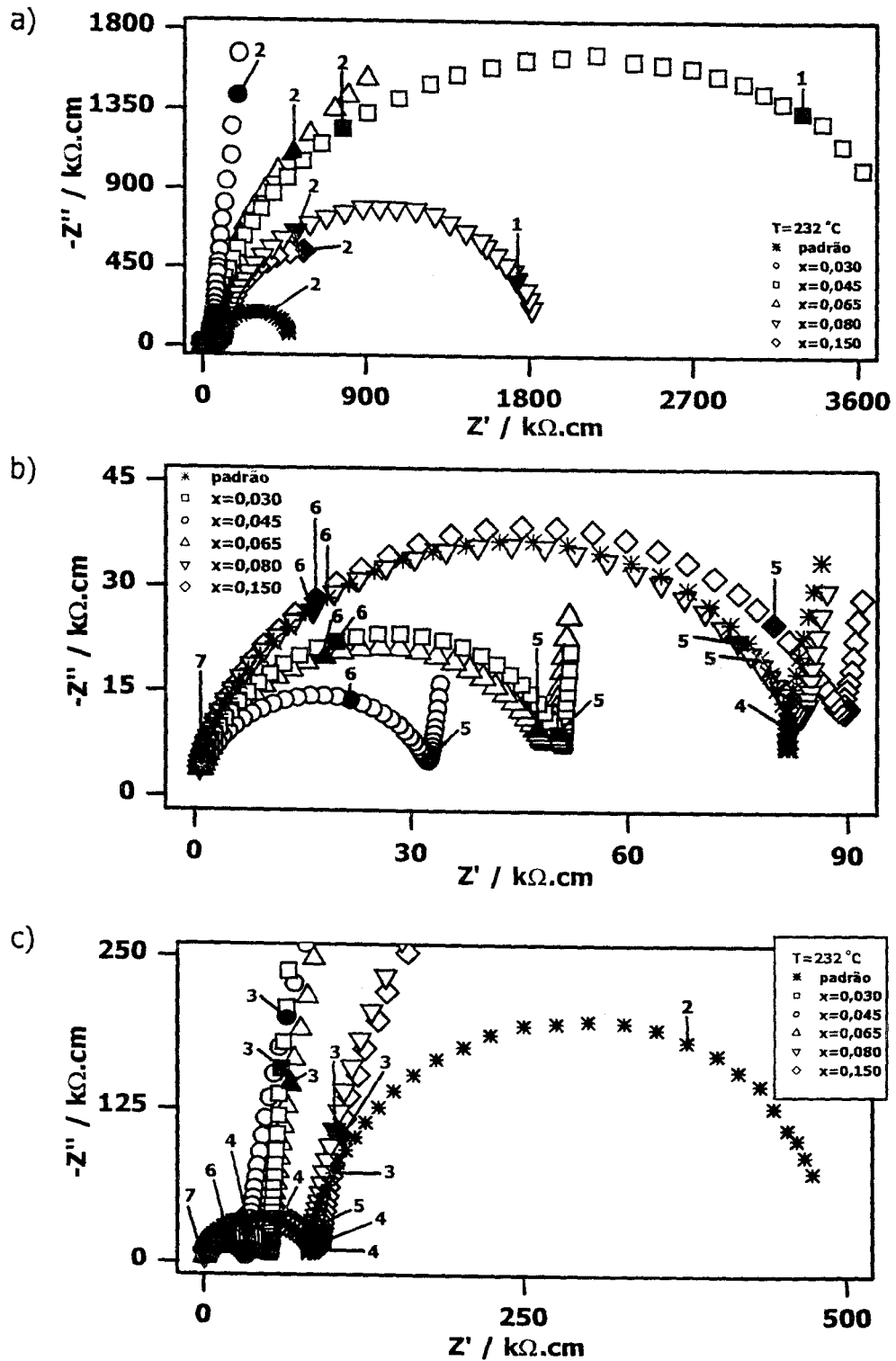


Figura 67: Diagramas de impedância para amostras contendo diferentes teores de dopantes, em diferentes regiões de frequência.  $T_{medida} = 232\text{ }^\circ\text{C}$ .

Na figura 67 podem ser vistos os diagramas para as amostras padrão e contendo diferentes teores de dopantes medidos a temperatura de 232 °C, em diferentes regiões de frequência (a, b e c). A região de baixa frequência (figura 55a) mostra que a resistividade do componente intergranular das amostras depende do teor de dopante adicionado. A região de frequências intermediárias e altas frequências foram ampliadas e são mostradas na figura 67 b e c. No caso da amostra  $x=0,000$ , a sua condutividade é muito menor que para as amostras dopadas, e os diagramas de impedância dessa amostra são obtidos a temperaturas mais elevadas, como mostrado na figura 68. Para fins comparativos, é plotado também o diagrama da amostra  $x=0,030$ .

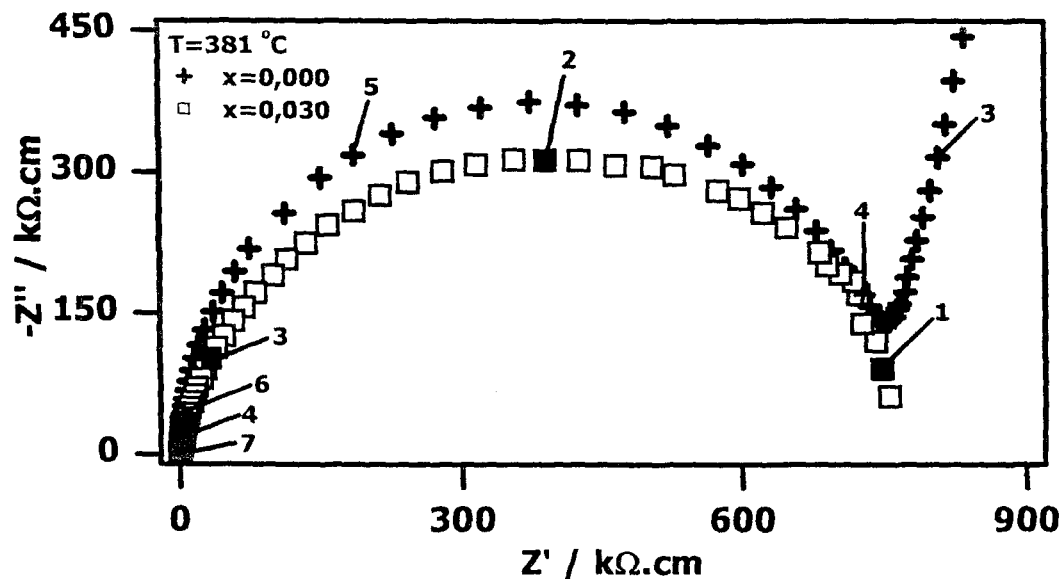


Figura 68: Diagramas de impedância para amostras  $x=0,000$  e  $x=0,030$ .

$T_{\text{medida}} = 381 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Na faixa de temperatura de medida, os diagramas de impedância para a amostra  $x=0,000$  consistem de apenas um semicírculo, após o qual a resistividade aumenta bruscamente devido às reações de interface eletrólito-eletrodo. Como o tamanho médio de grãos dessa amostra é muito maior do que os das amostras dopadas, como será mostrado adiante, a densidade de contornos de grãos é desprezível e o semicírculo correspondente tem diâmetro desprezível, ficando

superposto ao do semicírculo relacionado com as reações de interface eletrólito-eletrodo (na figura 68, parte desse semicírculo é mostrado).

Para a temperatura de medida da figura 68, verifica-se que o componente intragranular da amostra  $x=0,000$  tem praticamente a mesma resistividade que o componente intergranular da amostra  $x=0,030$ . O semicírculo de alta frequência para a amostra  $x=0,030$  não pode ser visualizado nesta figura. Isto evidencia que a amostra de céria nominalmente pura é muito pouco condutora quando comparada com as amostras dopada/co-dopada. A partir das medidas elétricas em diferentes temperaturas foram obtidos os gráficos de Arrhenius dessas amostras que são apresentados nas figuras 69 e 70.

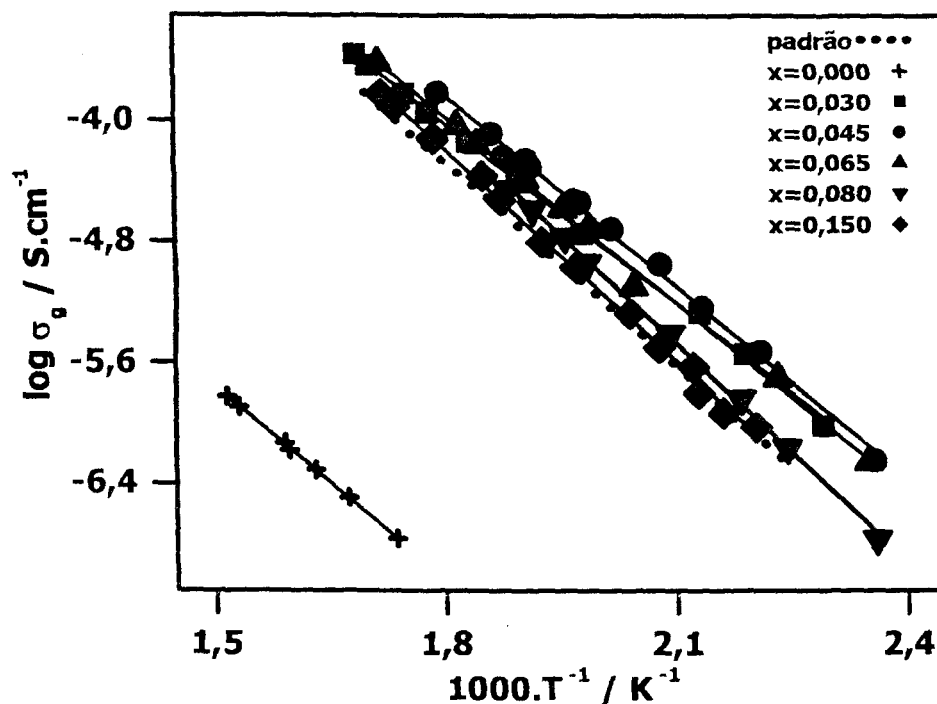


Figura 69: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do componente intragranular das amostras contendo diferentes teores de dopantes.

Na figura 69 são apresentados apenas os gráficos de Arrhenius do componente intragranular da condutividade. Como esperado, a amostra contendo  $x=0,000$  de dopantes, ou seja a céria nominalmente pura apresenta a menor condutividade intragranular, uma vez que, dada a sua estequiometria possui pouca ou nenhuma vacância de oxigênio. Os gráficos de Arrhenius para o componente intergranular são apresentados na figura 70.

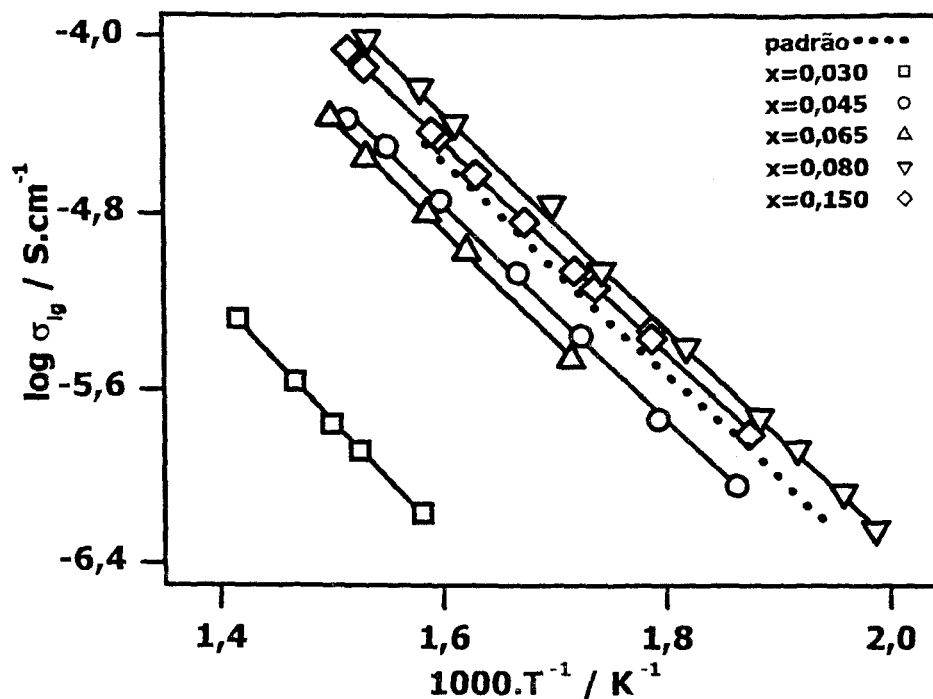


Figura 70: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do componente intergranular das amostras contendo diferentes teores de dopantes.

Como pode ser visto, a amostra  $x=0,030$  apresenta condutividade intergranular muito inferior a das demais amostras. Este resultado pode estar associado com uma diferença significativa no tamanho médio de grãos desta amostra em relação às demais. Outra hipótese para explicar este resultado está na concentração local de vacâncias de oxigênio. Como esta amostra é a que contém menor teor total de dopantes, assumindo que durante a formação de solução sólida as vacâncias formadas se concentrem no interior dos grãos, é esperado que a região de interface entre os grãos apresente menor condutividade, como consequência da menor concentração local de vacâncias de oxigênio. Através dos dados dos gráficos de Arrhenius pode-se determinar o valor do fator pré-exponencial da condutividade ( $\sigma_0$ ) e os valores da energia de ativação aparente para essas amostras. Esses resultados são apresentados na tabela 19 juntamente com os dados de capacitância específica.

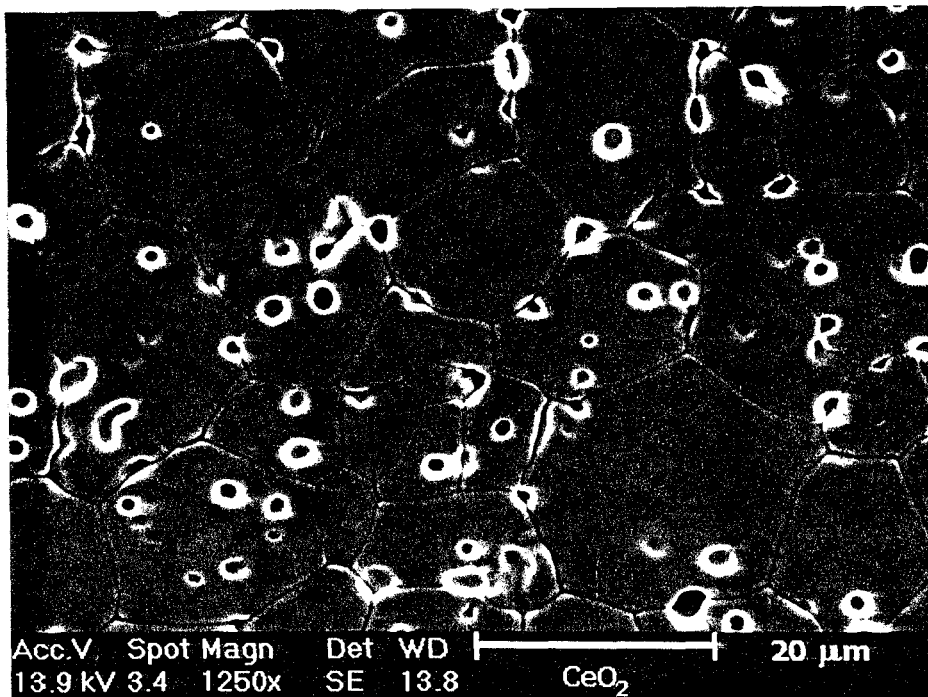
Tabela 19: Parâmetros de condutividade elétrica obtidos para as diferentes amostras.

Material	$\sigma_{0-g}$	$\sigma_{0-ig}$	$C_g / F$	$C_{ig} / F$	$E_g / eV$	$E_{ig} / eV$
x=0,000	4,0	—	$3,60 \cdot 10^{-12}$	—	0,82	—
x=0,030	1370,5	229,4	$4,71 \cdot 10^{-12}$	—	0,77	1,05
x=0,045	6559,5	1281,8	$4,49 \cdot 10^{-12}$	$1,42 \cdot 10^{-9}$	0,82	0,95
x=0,065	3233,0	1385,3	$4,95 \cdot 10^{-12}$	$1,53 \cdot 10^{-9}$	0,80	0,97
x=0,080	46839,3	3007,9	$4,99 \cdot 10^{-12}$	$1,84 \cdot 10^{-9}$	0,94	0,95
x=0,150	17537,2	1577,7	$4,92 \cdot 10^{-12}$	$1,90 \cdot 10^{-9}$	0,91	0,93
padrão	6385,7	1446,9	$4,57 \cdot 10^{-12}$	$1,00 \cdot 10^{-9}$	0,87	0,93

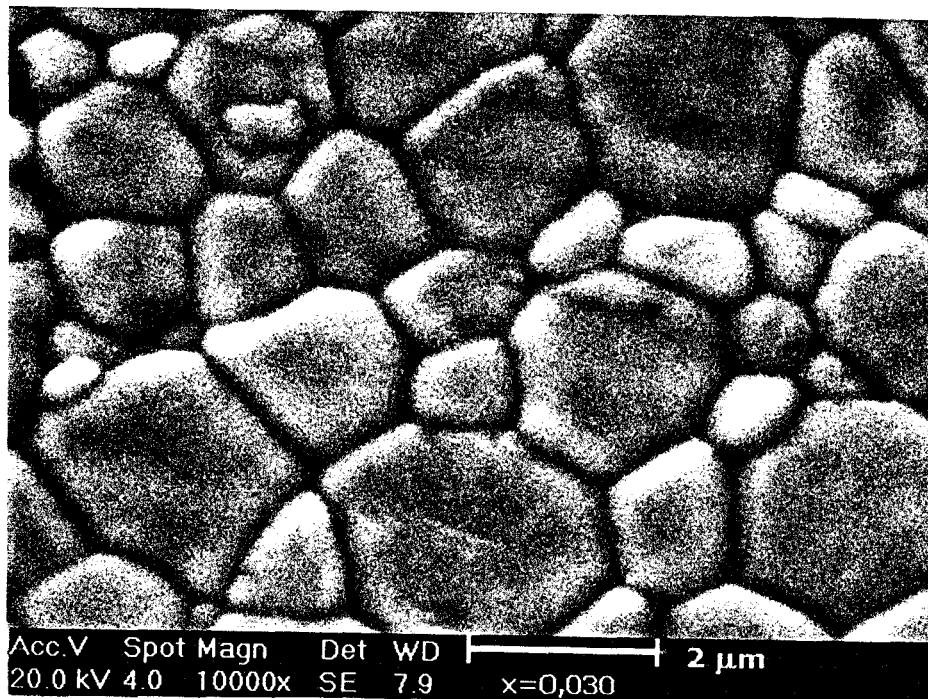
Na tabela 19,  $\sigma_0$  refere-se ao fator pré-exponencial da condutividade,  $C$ , a capacitância específica,  $E$  a energia de ativação aparente para o processo de condução, "g" refere-se ao componente intragranular e "ig" ao componente intergranular. Observando os valores da tabela, verifica-se que a capacitância específica do componente intragranular das amostras contendo diferentes teores de dopantes mantém-se praticamente a mesma, exceto a  $x=0,000$  cujo valor da capacitância é inferior ao das amostras dopadas. Em relação ao componente intergranular, verifica-se que há um aparente aumento da capacitância específica com o aumento do teor de dopantes. Isto sugere, novamente, que há uma preferência dos dopantes de formarem solução sólida e permanecerem no interior dos grãos em detrimento dos contornos de grãos.

Para uma análise mais precisa do comportamento intergranular, as amostras contendo diferentes teores de dopantes foram fraturadas, as superfícies de fratura polidas e atacadas termicamente para a determinação do tamanho médio de grãos. As superfícies de fratura polidas e atacadas termicamente, observadas no microscópio eletrônico de varredura são apresentadas na figura 71 (a-f).

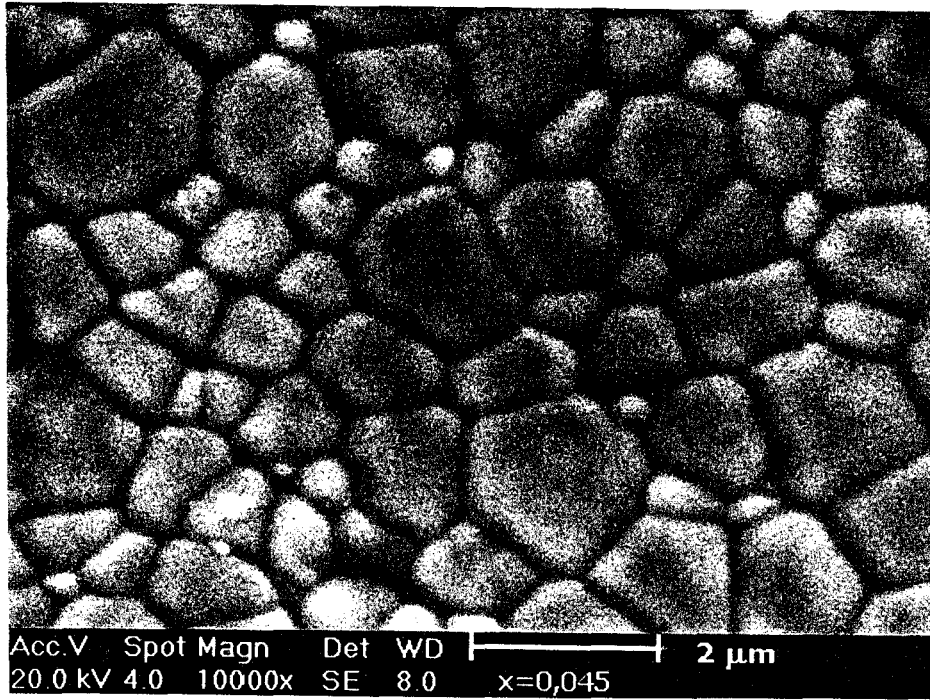
a)



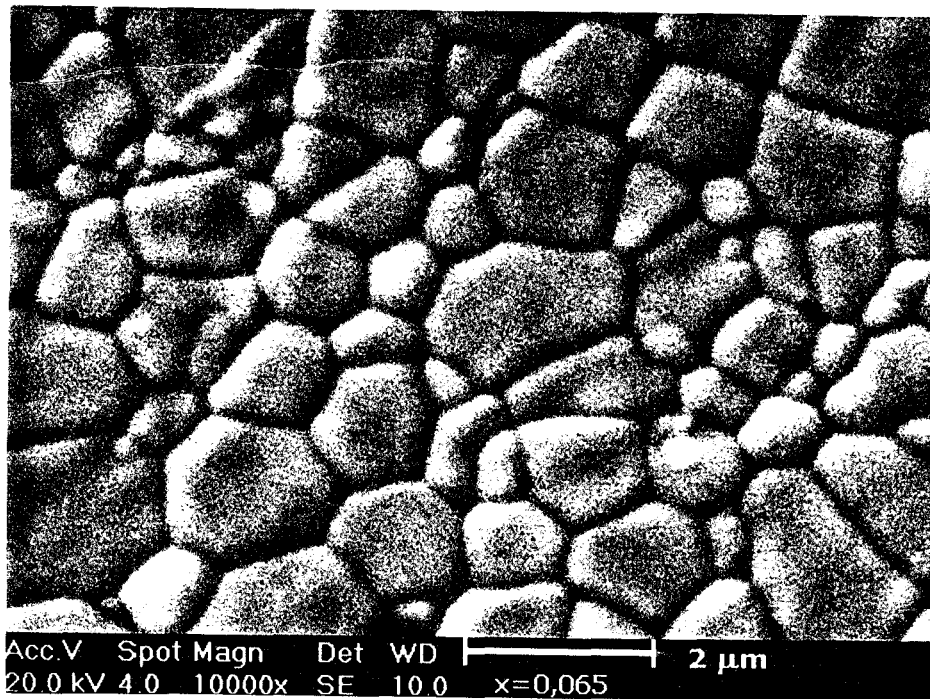
b)



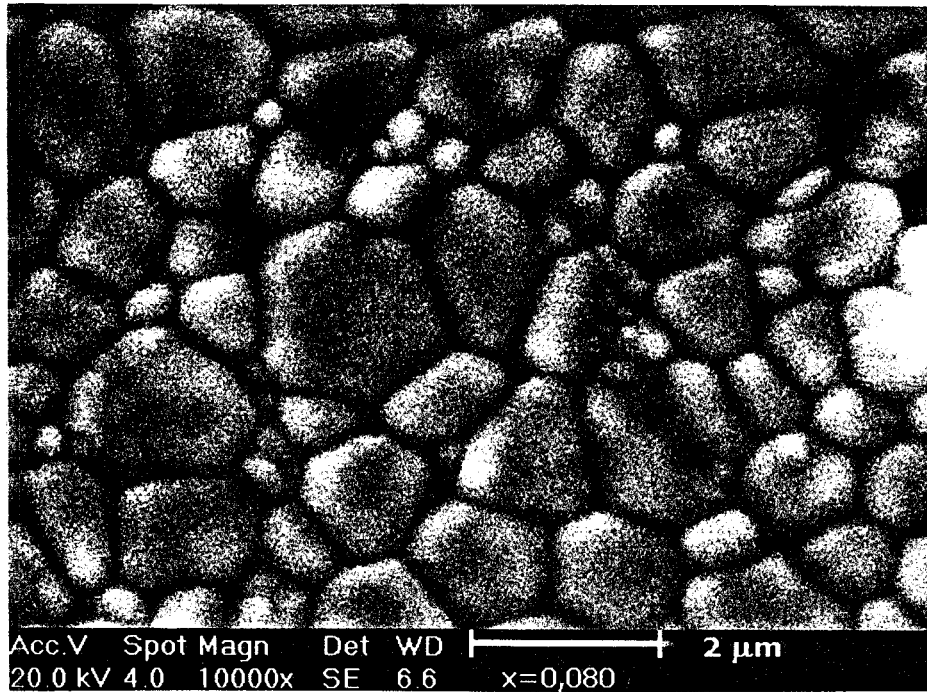
c)



d)



e)



f)

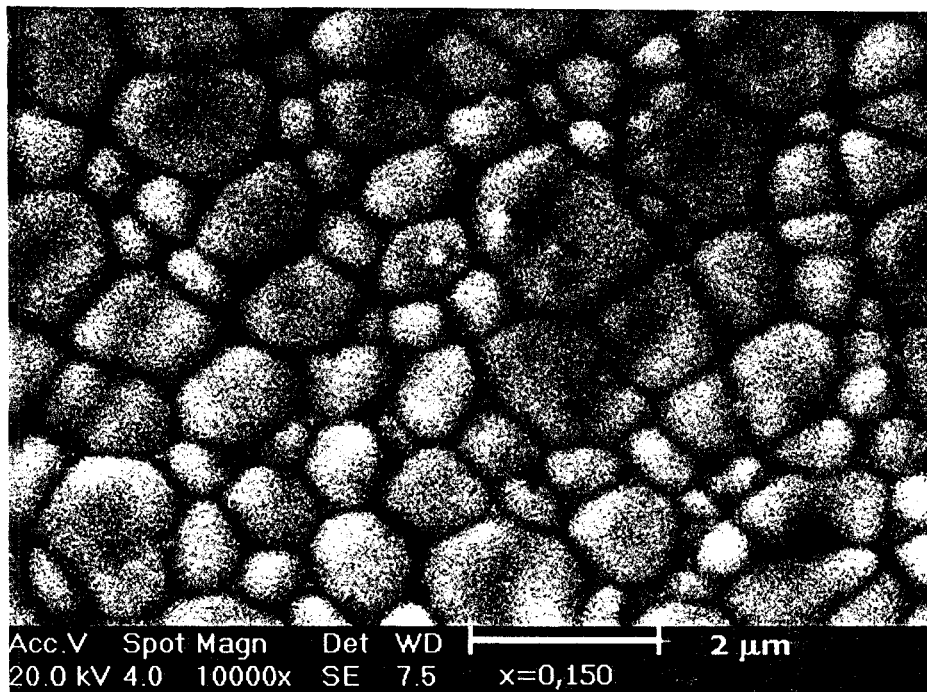


Figura 71: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras contendo diferentes teores de dopantes : a)  $x=0,000$ ; b)  $x=0,030$ ; c)  $x=0,045$ ; d)  $x=0,065$ ; e)  $x=0,080$ ; e f)  $x=0,150$ .

Na figura 71, a micrografia da amostra contendo  $x=0,000$  foi obtida num aumento menor (1250  $\times$ ) dado o seu maior tamanho de grãos. As demais amostras foram obtidas num mesmo aumento (10.000  $\times$ ). Pode ser visto na figura 71 que as amostras contendo diferentes teores de dopantes apresentam elevada densificação, independentemente do teor, com exceção da amostra  $x=0,000$ , cuja baixa densificação deve estar relacionada com a ausência de dopantes. Segundo os autores da referência [85], a adição de gadolínio à céria inibe o crescimento de grãos. Assim, os resultados apresentados aqui sugerem que o mesmo efeito é observado pela adição de ítria, ou ítria+disprósia, uma vez que a adição de dopantes, independentemente do teor, reduz em cerca de 10 vezes o tamanho médio de grãos. Os valores dos tamanhos médio de grãos determinados para essas amostras são apresentados na tabela 20.

Tabela 20: Tamanho médio de grãos das amostras contendo diferentes teores de dopantes e da amostra padrão.

Material	G / $\mu\text{m}$
$x=0,000$	16,2
$x=0,030$	2,4
$x=0,045$	1,6
$x=0,065$	1,5
$x=0,080$	1,6
$x=0,150$	1,4
padrão	1,6

Segundo a tabela 20, o tamanho médio de grãos diminui com o aumento do teor de dopantes até  $x=0,045$  a partir do qual o tamanho médio de grãos é praticamente constante. Esses resultados sugerem que o tamanho médio de grãos varia com o teor de dopantes, mas é pouco influenciado pelo tipo de dopante neste caso. Os gráficos de Arrhenius do componente intergranular das amostras foram corrigidos quanto à densidade de contornos de grãos. Esse resultado pode ser visualizado na figura 72.

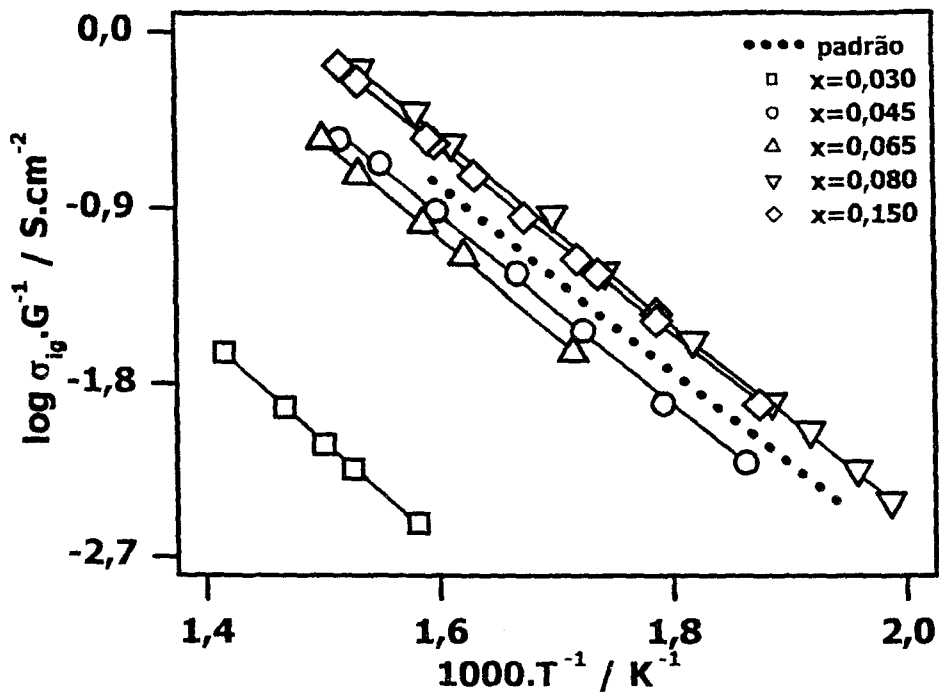


Figura 72: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do componente intergranular corrigido quanto à densidade de contornos de grãos.

Comparando a figura 70 com a figura 72 verifica-se que o efeito da densidade de contornos de grãos é sutil em termos de mudanças na condutividade das amostras quando comparadas uma com as outras.

A condutividade intragranular para uma temperatura fixa (300 °C), das diferentes composições, foi plotada em função do teor total de dopantes. Esse resultado pode ser visualizado na figura 73.

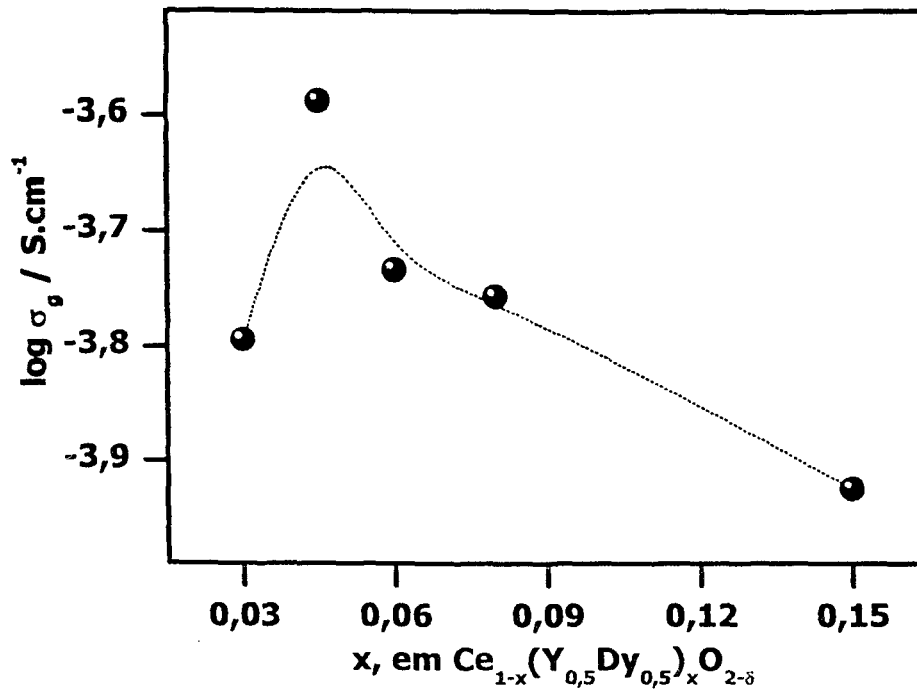


Figura 73: Isoterma da condutividade intragranular da  $Ce_{1-x}(Y_{0,5}Dy_{0,5})_xO_{2-\delta}$ .

Verifica-se na figura 73 que a condutividade intragranular apresenta um valor máximo, para baixos teores de dopantes. Esse resultado é similar aquele reportado na literatura <sup>[18]</sup>, apresentado anteriormente (ver Fundamentos teóricos), onde os autores relataram que eletrólitos à base de céria apresentam um máximo de condutividade total para baixos teores de dopante, para uma mesma temperatura. Assim, o resultado mostra que o mesmo ocorre para cerâmicas de céria com dupla dopagem, quando os dopantes são disprósia e ítria.

Finalmente, na figura 74 é mostrado o comportamento da condutividade intragranular e intergranular em uma temperatura fixa ( $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) em função do índice efetivo.

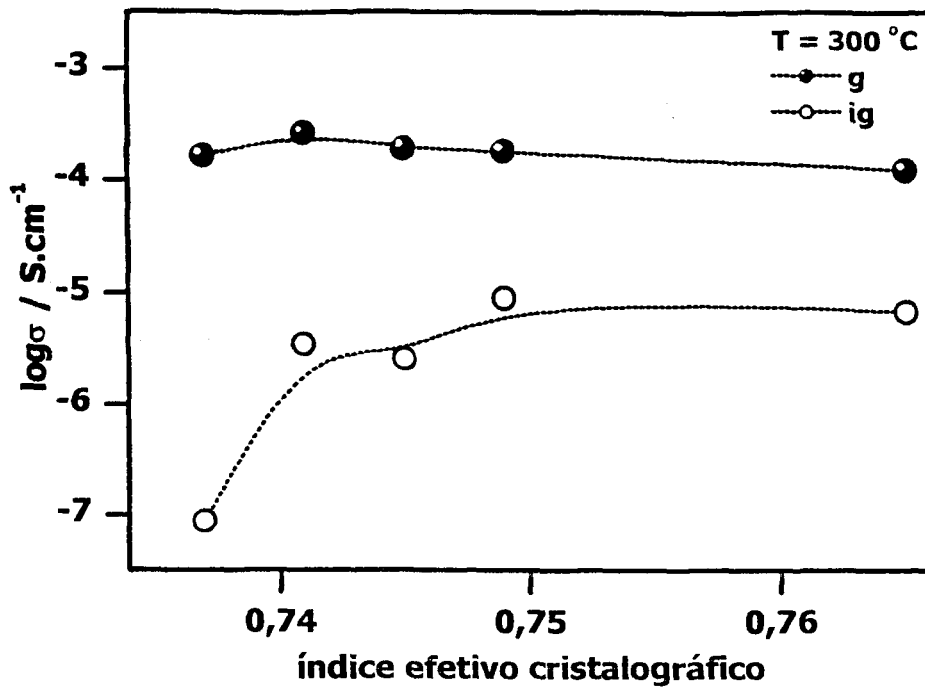


Figura 74: Condutividade elétrica do componente intra e intergranular em função do índice efetivo. Na legenda "g" refere-se ao componente intragranular e "ig" ao componente intergranular.

Na figura 74 é mostrado o comportamento da condutividade elétrica dos componentes intragranular e intergranular em função do índice efetivo. Verifica-se que, comparativamente, a variação da condutividade relacionada ao componente intergranular é maior do que a relacionada com o componente intragranular. No entanto, se fosse considerada a condutividade total, a evolução da mesma em função do índice efetivo seria determinado pela condutividade intragranular. Pela figura 74 verifica-se que a condutividade intragranular pouco varia com o aumento do índice efetivo. Isso contradiz o relatado pelos trabalhos sobre o índice efetivo, que diz que a condutividade elétrica aumenta com o aumento deste <sup>[49]</sup>. Deve-se salientar aqui que a faixa de composição escolhida neste trabalho é inferior àquela estudada nos trabalhos desses autores. Neste trabalho a composição  $x=0,045$  é a que apresenta maior condutividade intragranular, como mostrado na figura 73, sendo que a condutividade intragranular diminui para teores maiores. Como o índice efetivo aumenta com o teor de dopantes, a condutividade intragranular apresenta um máximo para  $x=0,045$ , e diminui com o aumento do índice efetivo para teores acima deste.

Segundo os autores que propuseram o modelo do índice efetivo, o aumento da condutividade total está relacionado com a melhor acomodação dos íons presentes de tal forma que a estrutura cristalina esteja não distorcida tanto quanto possível. É sabido que o aumento no teor de dopantes aumenta a concentração de vacâncias no material. Assim, a teoria do índice efetivo mostra, implicitamente, que a condutividade aumenta com o aumento da concentração de vacâncias, e portanto, com o aumento do teor de dopante. Entretanto, experimentalmente isso nem sempre ocorre, como mostrado na figura 73. Os resultados aqui obtidos mostram que além de aspectos cristalográficos, outros fatores devem exercer influência na condutividade elétrica, especialmente para baixos teores de dopantes. Assim, pode-se supor que embora o índice efetivo seja adequado para otimizar a condutividade elétrica em cerâmicas de zircônia dopada/co-dopada, sua aplicação é limitada para teores relativamente elevados de dopantes.

## Capítulo 6: Conclusões

De acordo com a análise dos resultados apresentados no capítulo anterior pode-se concluir que:

A técnica de síntese de soluções sólidas de céria-ítria influencia diretamente o rendimento da reação, as propriedades físicas dos pós calcinados e a densificação de cerâmicas sinterizadas. Entretanto, não exerce efeito significativo na condutividade elétrica da cerâmica.

A pureza do precursor de cério influencia a condutividade intergranular na céria-ítria, sendo necessário o uso de precursores com grau espectroscópico de pureza para que a condutividade da região de interface entre os grãos seja apreciável.

A adição de praseodímio como co-dopante feita pelo método cerâmico resulta em material heterogêneo, contendo uma fase segregada rica em praseodímio, especificamente, outra solução sólida (céria-praseodímia).

Tanto o dopante (Y) quanto os co-dopantes (Pr, Tb, Dy) promovem na céria aumento na densificação, por meio de redução na porosidade, diminuição no tamanho médio de grãos e alterações no tamanho médio de cristalito. Esta última é dependente do tipo e concentração do cátion co-dopante.

A adição em baixos teores de Pr ou Tb como co-dopantes não promove alterações significativas na condutividade elétrica da céria-ítria. A adição de Tb se torna prejudicial à condutividade elétrica a altas temperaturas e teores superiores a  $x=0,02$ .

Adições de Dy como co-dopante à céria-ítria pode resultar em aumento da condutividade elétrica da cerâmica sinterizada, principalmente para baixos teores. Entretanto, a evolução da condutividade com o teor de co-dopante não pode ser descrita em termos do modelo de índice efetivo.

## Anexo I : Notação de Kröger e Vink

Como mencionado anteriormente, a dopagem da céria com óxidos de elementos lantanídeos forma uma solução sólida substitucional, ocasionado a formação de defeitos complementares, para que a condição de neutralidade elétrica da estrutura seja mantida para o  $\text{CeO}_2$ . Imperfeições do reticulado cristalino são encontradas na maior parte dos cristais. Para a descrição dessas imperfeições e expressar a sua formação em termos de equações, foi utilizada a notação de Kröger e Vink <sup>[14]</sup>. Os defeitos puntiformes podem ser carregados ou neutros. Geralmente, as reações de defeitos consideram a carga do defeito relativa ao cristal perfeito. Essa carga relativa é chamada de carga efetiva (ou virtual) do defeito. Assim, num cristal perfeito, os átomos normais da rede têm cargas efetivas iguais a zero. Para enfatizar essa carga zero e dizer que o átomo encontra-se na sua posição normal da rede, na notação desse átomo é adicionado um "x" sobrescrito <sup>[17]</sup>. Na notação de Kröger e Vink, normalmente <sup>[17]</sup>:

- ✓ "V" representa a vacância da espécie;
- ✓ "O" representa o oxigênio;
- ✓ "M" representa o metal do cátion hospedeiro;
- ✓ "Me" representa o metal do cátion dopante;
- ✓ "e" representa o elétron;
- ✓ "x" sobrescrito representa "carga zero", ou seja, a espécie está na sua posição normal da rede cristalina (cátion ou ânion da rede);
- ✓ sobrescrito • representa uma (1) carga efetiva positiva;
- ✓ sobrescrito ' representa uma (1) carga efetiva negativa;
- ✓ subscrito "i" representa espécie na posição intersticial.

Na tabela 21 é mostrada parte da notação de Kröger e Vink.

Tabela 21: Notação de Kröger e Vink para defeitos puntiformes [14].

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
$V_O^x$	vacância de oxigênio neutra
$V_O^{x\cdot}$	vacância de oxigênio duplamente ionizada
$O_O^x$	oxigênio normal da rede
$O_i$	oxigênio intersticial
$M_M^x$	cátion normal da rede
$Me_M'$	dopante com carga efetiva negativa
$Me_M''$	dopante com dupla carga efetiva negativa
$Me_i$	dopante intersticial
$e'$	elétron livre

## Anexo II: Espectroscopia Raman

### Análise por grupo fator

O espectro vibracional dos sólidos exibe características não encontradas no espectro de moléculas livres. Essas características resultam de uma simetria local do íon no cristal e da presença de forças intermoleculares significativas que não estão presentes no estado gasoso. As frequências observadas nos espectros vibracionais dos sólidos são geralmente divididas em dois grupos: modos internos, relacionados com os movimentos relativos de átomos dentro de uma molécula ou íon poliatômico; e modos externos, relacionados com as vibrações de baixas frequências, com origem nos movimentos relativos dos átomos, íons ou moléculas em todo o cristal. A teoria de grupos aplicada ao estudo das vibrações em sólidos está baseada em dois modelos: análise por simetria local e análise por grupo fator. A hipótese básica desses dois modelos consiste em supor que a simetria que governa as vibrações num sólido é a simetria do cristal, ou seja, a simetria da cela unitária. As informações sobre a simetria da cela unitária de um cristal podem ser obtidas a partir do estudo da difração de raios X do cristal. A simetria completa de um sólido cristalino é descrita por um dos 230 grupos espaciais. Cada átomo na cela unitária ocupa uma posição específica e possui, portanto, uma simetria local. O grupo local de simetria é sempre um dos 32 grupos de ponto cristalográfico, que caracterizam as 32 classes cristalográficas, sendo, portanto subgrupo do grupo espacial do cristal [86]. Assim, pode-se determinar as bandas ativas na espectroscopia Raman utilizando as tabelas de caracteres, as de correlação, os grupos de simetria e os dados obtidos por difratometria de raios X.

Inicialmente são apresentados os grupos de ponto de simetria. Em seguida é exemplificada a leitura da tabela de caracteres e da tabela de correlação. Por fim, exemplificado o uso das tabelas de caracteres e de correlação na determinação das bandas ativas no Raman para o óxido de cério IV.

### Grupos de Ponto de Simetria [86]

- **Operações de Simetria:** operação cujo efeito é levar um corpo a uma configuração equivalente, indistinguível da original.
- **Elemento de Simetria:** entidade geométrica (linha, ponto, plano) por meio da qual uma ou mais operações de simetria podem ser efetuadas.
- **Grupo de Ponto:** Conjunto contendo  $g$  elementos (em número finito ou infinito) forma um grupo, se definida uma operação de multiplicação (aplicação), e possui as seguintes quatro propriedades:
  - Possui um elemento E, que comuta com todos os outros do grupo, tal que se X pertence ao grupo  $EX = XE = X$ .
  - O produto de dois elementos do grupo (incluindo o quadrado de qualquer um deles) resulta num outro elemento também pertencente ao grupo. Se  $AB = C$ ; A, B e C pertencem ao grupo e em geral AB é diferente de BA.
  - Existe a lei da associatividade:  $A(BC) = (AB)C$
  - $A.A^{-1} = A^{-1}.A = E$ , onde  $A^{-1}$  é o inverso de A.
- **Grupo de Ponto de um Átomo:** um grupo infinito que contém todas as rotações possíveis sobre todos os possíveis eixos que passam pelo núcleo.
- **Subgrupos:** é um grupo, mas o número de elementos é menor do que aquele maior a qual o subgrupo pertence.

### Tabelas de caracteres [87]

As tabelas de caracteres fornecem informações sobre os grupos de ponto utilizados na determinação das bandas ativas tanto no infravermelho como no Raman. Na tabela, "A" e "B" denotam espécies não degeneradas (representação unidimensional). "A" representa as espécies simétricas (caractere = +1) com relação à rotação sobre o eixo principal (normalmente, escolhe-se o eixo z), enquanto que "B" representa as espécies anti-simétricas (caractere = -1) com relação à rotação sobre o eixo principal; "E" e "T" denotam as espécies duplamente degeneradas (representação bidimensional) e triplamente degeneradas (representação tridimensional) respectivamente. Se duas espécies no mesmo grupo de ponto diferem no caractere C (qualquer outro diferente do eixo

principal), eles são distinguidos pelo subscrito 1, 2, 3 sucessivamente. Se duas espécies diferem quanto ao caractere  $\sigma$  (outro além do  $\sigma_v$ ), elas são distinguidas por sobrescrito ' e ". Se duas espécies diferem no caractere  $i$ , elas são distinguidas pelo subscrito "g" e "u". Se essas regras permitirem várias classificações diferentes, "g" e "u" são precedidos por 1, 2, 3, sucessivamente, podendo ainda ser precedidos por "e". Na tabela de caracteres:

- **Primeira linha:** descreve os elementos dos grupos separados em classes de simetria (cada elemento constitui uma classe).
- **Linhas seguintes:** descrevem os caracteres das representações irreduzíveis desse grupo, cuja notação está indicada na primeira coluna.
- **As duas últimas colunas:** fornecem informações sobre a absorção da radiação tanto no infravermelho (penúltima) com no Raman (última).

**Exemplo: Grupo  $C_{3v}$**

Grupo de Ponto	nº de operações de cada classe			classe de simetria	
$C_{3v}$	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$T_z$	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
E	2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}), \alpha_{yz}, \alpha_{xz}$

↳ Espécies de Simetria (pointing to the first column)  
 ↳ caracteres das representações irreduzíveis (pointing to the first three columns)  
 ↳ Atividade IV (pointing to the fourth column)  
 ↳ Atividade Raman (pointing to the fifth column)

Figura 75: Tabela de caracteres do grupo  $C_{3v}$ .

Assim, pela tabela têm-se as informações sobre as classes de simetria, as espécies de simetria, as atividades no infravermelho e no Raman, bem como informações sobre os caracteres das representações irreduzíveis (RI).

**Tabela de Correlação** <sup>[87]</sup>

Permite verificar se há separação de níveis após uma distorção ou substituição atômica e determinar a correlação entre as diversas RI's dos dois grupos.

**Exemplo: íon CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - Grupo D<sub>3h</sub>**

- ✓ C : simetria local D<sub>3h</sub>
- ✓ O : simetria local C<sub>2v</sub>

C D <sub>3h</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> D <sub>3h</sub>	O C <sub>2v</sub>
	A' <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> (T <sub>x</sub> )
	A' <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> (T <sub>y</sub> )
E(T <sub>x</sub> ,T <sub>y</sub> )	E' (T <sub>x</sub> ,T <sub>y</sub> )	A <sub>1</sub> (T <sub>x</sub> ) + B <sub>2</sub> (T <sub>y</sub> )
	A'' <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
A'' <sub>2</sub> (T <sub>z</sub> )	A'' <sub>2</sub> (T <sub>z</sub> )	B <sub>1</sub> (T <sub>z</sub> )
	E''	A <sub>1</sub> + B <sub>2</sub>

Figura 76: Tabela de correlação entre os grupos do C, O e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Na primeira coluna encontram-se as espécies de simetria do carbono. Na terceira coluna encontram-se as espécies de simetria do oxigênio. Na coluna intermediária encontram-se as espécies de simetria do CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. As linhas indicam as espécies que se correlacionam.

**Tabela de Correlação e Vibrações em Sólidos Iônicos - Análise por Grupo fator** <sup>[86]</sup>

Quando consideramos um sólido não molecular (como os sólidos iônicos ou covalentes) a contagem do número de modos vibracionais dos N átomos presentes deve levar em consideração a menor cela de Bravais. Do total de 3N graus de liberdade, 3 modos são provenientes dos modos acústicos (translação da cela como um todo) e devem ser desconsiderados, totalizando 3N-3 graus de liberdade. A análise da simetria da espécie química em estudo de acordo com os sítios simétricos de todos os átomos permite determinar a representação irreduzível (RI) de um total de modos, e depois de subtraído os modos

translacionais e rotacionais (os modos acústicos do cristal), pode-se obter a RI dos modos vibracionais do mesmo. Isso significa que se pode determinar o número de modos vibracionais para as espécies associadas de uma simetria molecular ou cristalográfica, considerando que os mesmos podem ser não degenerados, duplamente ou triplamente degenerados. Conseqüentemente o número de modos ativos pode ser determinado de acordo com as regras de seleção de simetria [88].

Para desenvolver a análise por grupo fator, segue algumas definições de termos necessários para a dedução, de forma operacional, das vibrações em um sólido, bem como a sua atividade no infravermelho e no Raman.

Para a determinação das bandas ativas no Raman via análise do grupo fator, deve-se fazer algumas suposições [86]:

- as forças de interação entre as moléculas do sólido são fortes;
- as frequências características do cristal podem ser determinadas considerando somente os átomos contidos numa cela unitária;
- os átomos da cela unitária formam uma grande molécula.

✓  $Z_B$  : número de moléculas por cela de Bravais

$$Z_B = Z/LP,$$

onde:

Z é o número de moléculas por cela unitária cristalográfica;

LP = número de pontos de rede por cela de Bravais.

Z pode ser obtido pelas fichas ICDD

LP pode ser obtido segundo a tabela [89]:

<b>Tipo de estrutura cristalina</b>	<b>nº de pontos de rede (LP)</b>
primitiva (P)	1
base centrada (A, B ou C)	2
corpo centrado (I)	2
romboédrico (R)	3 ou 1*
faces centradas (F)	4

\* a cela unitária cristalográfica pode ser dividida por 3

Para as estruturas cristalinas designadas por P, a cela unitária cristalográfica é idêntica a cela unitária de Bravais. Para aquelas designadas pelas demais letras, a cela unitária cristalográfica contém 2, 3 ou 4 celas de Bravais. Neste caso, o número de moléculas na cela unitária cristalográfica deve ser dividido pelo número de pontos de rede já que é suficiente apenas uma cela de Bravais para interpretar o espectro vibracional de cristais.

- ✓  $t_L$  = número de translações, associado a uma espécie de simetria local L. É obtido da tabela de caracteres.
- ✓  $R_L$  = número de rotações de uma espécie de simetria local L. Também pode ser obtido da tabela de caracteres.
- ✓  $f_L$  = número de vibrações associadas a uma espécie de simetria local L.

$$f_L = n \cdot t_L,$$

onde :n = número de átomos num conjunto equivalente (conjunto de equipontos). Este número pode ser obtido da tabela dos grupos locais de simetria.

- ✓  $c_F^L$  = degenerescência da espécie de simetria do grupo fator F que está correlacionada com a espécie de simetria local L.
- ✓  $\alpha_L = f_L / \sum c_F^L$
- ✓  $\alpha_F = \sum \alpha_L$
- ✓  $\Gamma_i = \sum \alpha_F (F)$ ,  $\Gamma_i$  indica o número de graus de liberdade do átomo ou do grupamento atômico i, e F indica a espécie de simetria do grupo fator.
- ✓  $\Gamma_{\text{cristal}} = \sum \Gamma_i$ ,  $\Gamma_{\text{cristal}}$  é o número de graus de liberdade do cristal.
- ✓  $\Gamma_{\text{vibracional do cristal}} = \Gamma_{\text{cristal}} - \Gamma_{\text{acústico}}$  (os modos acústicos equivalem aos modos translacionais - translação da cela como um todo).

### Exemplo: CeO<sub>2</sub>

- ✓ Grupo Espacial nº 225: Fm3m
- ✓ Z=4
- ✓ simetria: cúbica de faces centradas (F), pela tabela, LP = 4
- ✓ Z<sub>B</sub> = 1

- ✓ Grupos locais de simetria:  $2O_h$  (1),  $T_d$  (2),  $D_{2h}$  (6),  $C_{4v}$  (6),  $C_{3v}$  (8),  $3C_{2v}$ (12),  $2C_s$ (24),  $C_1$ (48)
- ✓  $n^o$  de átomos de cério por cela de Bravais : 1
- ✓ subgrupo com  $n = 1$  é  $O_h$
- ✓ única espécie de simetria associada a um modo translacional:  $T_{1u}$  ( $T_x, T_y, T_z$ ).  
Portanto,  $t_L = 3$
- ✓  $f_L = n \cdot t_L$ , como  $n=4$  e  $t_L = 3$ ,  $f_L = 12$
- ✓  $c_F^L = 3$  (espécie de simetria local F, triplamente degenerado)
- ✓  $\alpha_L = f_L / \sum c_F^L = 12/3 = 4$

Para o cério:

$f_L$	$t_L$	Ce: $O_h$ (L)	—	$O_h$ (F)	$c_F$	$\sum c_F$	$\alpha_F$	$\alpha_L / \alpha_{F1u}$
3	12	$T_{1u}$ ( $T_x, T_y, T_z$ )	—	$T_{1u}$	3	3	4	1

- ✓  $n^o$  de átomos de oxigênio por cela de Bravais : 2
- ✓ subgrupos com  $n = 2$  é  $T_d$
- ✓ espécies de simetria associadas a modos translacionais:  $T_2$  ( $T_x, T_y, T_z$ ).  
Portanto  $t_L = 3$

Para o oxigênio:

$f_L$	$t_L$	O: $T_d$ (L)	—	$O_h$ (F)	$c_F$	$\sum c_F$	$\alpha_L$	$\alpha_F$	$\alpha_L / \alpha_{F2g} + \alpha_{F1u}$
6	3	$T_2$ ( $T_x, T_y, T_z$ )	—	$T_{2g}$	3	3	2	2	2
			—	$T_{1u}$	3	3	2	2	2

Portanto: com as tabelas de caracteres e as de correlação:

- ✓  $1T_{2g}$  : ativo no Raman
- ✓  $2T_{1u}$  : inativos no Raman

### Anexo III: Espectroscopia de Impedância

Medidas da condutividade elétrica podem ser realizadas por diversas técnicas *ac* e *dc*. Entre as técnicas *ac*, destaca-se a espectroscopia de impedância, que permite medir a condutividade elétrica não só em função da temperatura, mas também em função da frequência. A utilização dessa técnica para medidas da condutividade elétrica de eletrólitos sólidos foi introduzida por Bauerle <sup>[89]</sup>, em 1969, para a zircônia-ítria. Ele demonstrou, experimentalmente, que o semicírculo na região de altas frequências está relacionado à condutividade do interior dos grãos (condutividade intragranular); o semicírculo na região de frequências intermediárias, está relacionado às reações nas interfaces do eletrólito, ou seja, aos efeitos de bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grãos (condutividade intergranular) e, o semicírculo na região de baixas frequências está relacionado às reações de interface eletrólito-eletrólito ou genericamente denominada polarizações do eletrodo. Esta interpretação dos resultados de impedância tem se mostrado bastante adequada para outros condutores iônicos.

Utilizando a representação de Fresnel, a impedância pode ser escrita como:

$$Z(\omega) = Z' + j.Z'' \quad (26)$$

onde:

Z representa a impedância,

Z' representa o componente real da impedância, e

Z'' o componente imaginário da impedância.

A figura 77 mostra um diagrama ideal de impedância, contendo três semicírculos, onde é plotado o componente imaginário,  $-Z''$ , da impedância em função do componente real,  $Z'$ .

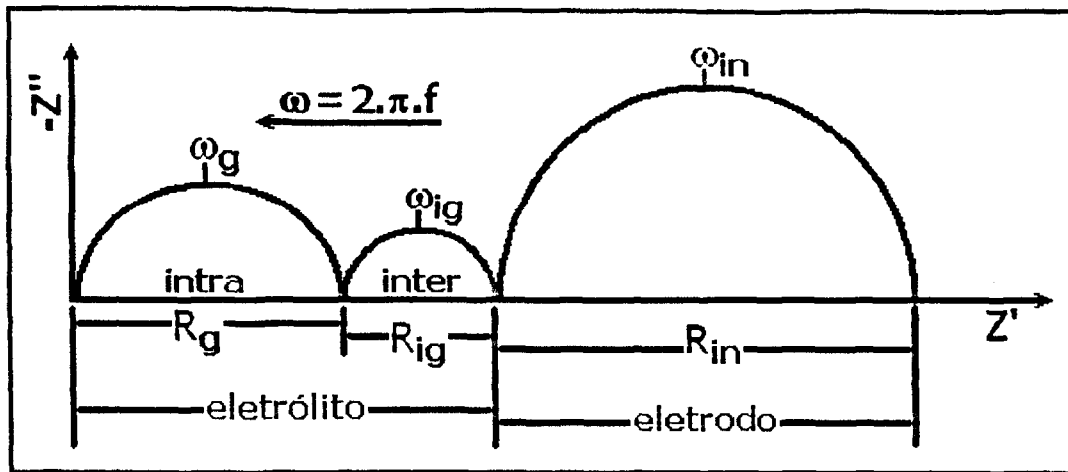


Figura 77: Esquema de um diagrama de impedância idealizado contendo três semicírculos.

Na figura 77, R representa a resistência intragranular ( $R_g$ ), intergranular ( $R_{ig}$ ), e interfacial eletrólito-eletrodo ( $R_{in}$ ),  $\omega$ ,  $\omega_g$ ,  $\omega_{ig}$ , e  $\omega_{in}$  representam as frequências angulares, e a seta, o sentido do aumento da frequência ( $f$ ).

Os valores de resistência podem ser obtidos pela intersecção dos semicírculos com o eixo real ( $Z'$ ), como mostrado na figura. Com os valores das resistências de cada componente, e sabendo o valor do fator geométrico da amostra, é possível calcular a resistividade,  $\rho$ , ou a condutividade,  $\sigma$ . A condutividade de cada componente da amostra pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$\sigma = \frac{1}{(R_x * k)} \quad (27)$$

onde:

$R_x$  = resistência intragranular ( $x = g$ ) ou intergranular ( $x = ig$ );

$k$  = fator geométrico.

O fator geométrico é característico de cada amostra e é dado pela equação:

$$k = \frac{S}{\ell} \quad (28)$$

onde:

$S$  = a área seccional, assumida como igual à área do eletrodo;

$l$  = a espessura da amostra.

No ponto de máxima amplitude de cada semicírculo é válida a relação:

$$\omega \cdot \tau = 1 \quad (29)$$

ou

$$2 \cdot \pi \cdot f \cdot R \cdot C = 1 \quad (30)$$

onde:

$\tau$  = constante de tempo, e

$C$  = capacitância.

A constante dielétrica da amostra ( $\epsilon_s$ ) pode então ser calculada por:

$$\epsilon_s = \frac{C}{\epsilon_0 \cdot k} \quad (31)$$

onde:

$C / k$  = capacitância específica, e

$\epsilon_0$  é a constante dielétrica do vácuo =  $8,85 \cdot 10^{-12}$  F.cm<sup>-1</sup>.

Da relação 31, tem-se:

$$\frac{C}{k} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_s \quad (32)$$

Nos diagramas apresentados no capítulo de resultados e discussão, a normalização feita em relação às dimensões da amostra (fator geométrico) permite uma comparação direta das amplitudes dos semicírculos. Os números localizados acima dos semicírculos referem-se ao logaritmo decimal da frequência, em Hz. A separação dos semicírculos referentes à contribuição intragranular e

intergranular para cada temperatura de medida permite obter o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica. Através deste gráfico é possível determinar a energia de ativação aparente (E) para o processo de condução através da equação (33):

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E/KT} \quad (33)$$

onde:

- $\sigma$  = condutividade elétrica a uma temperatura;
- $\sigma_0$  = fator pré-exponencial da condutividade elétrica;
- K = constante de Boltzmann;
- T = temperatura absoluta.

Assim, traçando o  $\log \sigma$  versus o inverso da temperatura, obtém-se um segmento de reta, onde a interseção com a ordenada fornece o valor do fator pré-exponencial, e o coeficiente angular é proporcional à energia de ativação do processo de condução.

Em 1984, Miyayama e Yanagida <sup>[90]</sup> relataram sobre a dependência da resistividade intergranular com a densidade de contornos de grãos em cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria. Os autores definiram a densidade de contornos de grãos (D) como:

$$D = 1/G \quad (34)$$

onde G = tamanho médio de grãos.

Assim, a condutividade intergranular "corrigida" ( $\sigma_{\text{corr}}$ ) quanto à densidade de contornos de grãos foi feita segundo a equação:

$$\sigma_{\text{corr}} = \sigma/G \quad (35)$$

Referências Bibliográficas

- 1] "Solid Electrolytes - General principles, characterization materials, applications", Ed. P. Hagenmuller, W. Van Gool, Academic Press, New York, (1978).
- 2] S. P. S. Badwal, K. Foger, *Ceram. Int.*, **22**, (1996), 257.
- 3] R. V. Kumar, *J. Alloys Compounds*, **250**, (1997), 501.
- 4] "Materials Science and Technology - A Comprehensive Treatment: Structure and Properties of Ceramics", Ed. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, **11**, (1994).
- 5] H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics*, **83**, (1996), 1.
- 6] D. L. Maricle, T. E. Swarr, H. L. Tuller, *United States Patent*, 5.001.021, (1991).
- 7] T. Mori, H. Yamamura, *J. Mater. Synthesis Processing.*, **6**, [3], (1998), 175.
- 8] G. Adachi, N. Imanaka, *Chem. Rev.*, **98**, (1998), 1479.
- 9] Ficha ICDD nº 34-0394.
- 10] T. Moeller, in "Comprehensive Inorganic Chemistry - Lanthanides Transition Metal Compounds", **4**, Ed. A. F. T. Dickenson, R. Nyholm, H. J. emeléus, J. C. Bailar, Pergamon Press, New York, (1973).
- 11] "Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds", Ed. G. Meyer, L. R. Morss, , Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, (1990).
- 12] "Refractory Materials - A serie of monographs, V. 5-II: High Temperature Oxides - oxides of rare earths, titanium, zirconium, hafnium, niobium and tantalum", Ed. A. M. Alper, Academic Press Inc., London, (1970).
- 13] "Chemistry of the Elements", N. N. Greenwood, A. Earnshaw, , Pergamon Press, New York, (1989).
- 14] F. A. Kröger, H. J. Vink, in "Solid State Physics", Ed. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, (1956), 307.
- 15] V. Longo, L. Podda, *J. Mater. Sci.*, **16**, (1981), 839.
- 16] J. A. Kilner, B. C. H. Steele, in "Nonstoichiometric Oxides", Ed. O. T. Sørensen, Academic Press, New York - NY, (1981).
- 17] "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Ed. P. Kofstad, Wiley Interscience, New York, (1972).
- 18] S. J. Skinner, J. A. Kilner, *Materials Today*, **6**, [3], (2003), 30.
- 19] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, (1976), 751.

- 20] "Handbook of Chemistry and Physics", ed 75th, Ed. D. R. Lide, CRC Press Inc., Florida, (1995).
- 21] D. Segal, *J. Mater. Chem.*, **7**, [8], (1997), 1297.
- 22] "Solid State Chemistry and its Applications", R. West, Ed. J. Willey & Son. Inc., new York, (1994).
- 23] D. W. Johnson Jr., in "Advances in Ceramic - Ceramic Powder Science", **21**, Ed. G. L. Messing, K. S. Mazdisyasni, J. W. McCauley, R.A. Haber, Am. Ceram. Soc. Inc., Westville - OH, (1987).
- 24] J. L. Woodhead, D. L. Segal, *Chem. Britain*, **4**, (1984), 310.
- 25] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, *Solid State Ionics*, **86-88**, (1996), 1255.
- 26] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, (1996), 961.
- 27] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, [4], (1997), 933.
- 28] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, *Ceram. Int.*, **24**, (1998), 229.
- 29] K. Higashi, K. Sonoda, H. Ono, S. Sameshima, Y. Hirata, *J. Mater. Res.*, **14**, [3], (1999), 957.
- 30] Y. Gu, G. Li, G. Meng, D. Peng, *Mater. Res. Bull.*, **35**, (2000), 297.
- 31] S. Sameshima, H. Ono, K. Higashi, K. Sonoda, Y. Hirata, Y. Ikuma, *J. Ceram. Soc. Japan*, **108**, [12], (2000), 1060.
- 32] T. Otake, H. Yugami, K. Yashiro, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, *Solid State Ionics*, **161**, (2003), 181.
- 33] "Princípios de Ciência dos Materiais", Ed. L. H. Van Vlack, Edgard Blücher, (1970), São Paulo, Brasil.
- 34] H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi, H. Arai, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, [8], (1988), 2077.
- 35] S. Zha, Q. Fu, Y. Lang, C. Xia e G. Meng, *Mater. Lett.*, **47**, (2001), 351.
- 36] A. K. Bhattacharya, A. Hartridge, K. K. Mallick, J. L. Woodhead, *J. Mater. Sci.*, **31**, (1996), 5005.
- 37] W. Huang, P. Shuk e M. Greenblatt, *Solid State Ionics*, **100**, (1997), 23.
- 38] A. Hartridge, M. G. Krishna, A. K. Bhattacharya, *Int. J. Mod. Phys. B*, **12**, [15], (1998), 1573.

- 39] A. Hartridge, M. G. Krishna, A. K. Bhattacharya, *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, [6-7], (1998), 859.
- 40] Z. C. Orel, *Appl. Spectroscopy*, **53**, [2], (1999), 241.
- 41] D. L. Maricle, T. E. Swarr, S. Karavolis, *Solid State Ionics*, **52**, (1992), 173.
- 42] B. C. H. Steele, K. Zheng, R. A. Rudkin, N. Kiratzis, M. Christie, *Proceedings 3th Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells – SOFC*, (1995), **PV95-1**, 1028.
- 43] N. Maffei, A. K. Kuriakose, *Solid State Ionics*, **107**, (1998), 67.
- 44] W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, *Solid State Ionics*, **113-115**, (1998), 305.
- 45] N. Kim, B. -H. Kim, D. Lee, *J. Power Sources*, **90**, (2000), 139.
- 46] W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, [2], (2000), 439.
- 47] V. V. Kharton, A. P. Viskup, F. M. Figueiredo, E. N. Naumovich, A. A. Yaremchenko, F. M. B. Marques, *Electrochim. Acta*, **46**, (2001), 2879.
- 48] V. V. Kharton, A. P. Viskup, F. M. Figueiredo, E. N. Naumovich, A. L. Shaulo, F. M. B. Marques, *Mater. Lett.*, **53**, (2002), 160.
- 49] T. Mori, T. Ikegami, H. Yamamura, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, [12], (1999), 4380.
- 50] J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, **8**, (1983), 201.
- 51] T. Mori, T. Ikegami, H. Yamamura, T. Atake, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **57**, (1999), 831.
- 52] T. Mori, J. -H. Lee, J. G. Li, T. Ikegami, G. Auchterlonie, J. Drennan, *Solid State Ionics*, **138**, (2001), 277.
- 53] T. Mori, J. Drennan, J. -H. Lee, J. -G. Li, T. Ikegami, *Solid State Ionics*, **154-155**, (2002), 461.
- 54] H. Qiu, L. Gao, C. Feng, J. Guo, D. Yan, *J. Mater. Sci.*, **30**, (1995), 5508.
- 55] H. Shan, Z. Zhang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, (1997), 713.
- 56] M. Kleitz, J. H. Kennedy, *"Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes"*, eds. P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, Elsevier North Holland, Amsterdam, (1979), 185.
- 57] M. I. Mendelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, [8], (1969), 443.
- 58] *"Química Analítica Qualitativa"*, A. I. Vogel, Ed. Mestre Jou, São Paulo-SP, (1981).
- 59] P. Durán, C. Moure, J. R. Jurado, *J. Mater. Sci.*, **29**, (1994), 1940.
- 60] F. Vratny, S. Kern, F. Gugliotta, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, (1961), 281.
- 61] R. P. Agarwala, M. C. Naik, *Anal. Chim. Acta*, **24**, (1961), 128.
- 62] M. J. Fuller, J. Pinkstone, *J. Less Common Metals*, **70**, (1980), 127.

- 63] "Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry – B, Al, Ga, In, Tl, Sc, Ce, and rare earths metals, C (part 1)", **V**, Ed. J. W. Mellor, Longmans, Green & Co., London, (1952).
- 64] E. Abi-aad, R. Bechara, J. Grinblot, A. Aboukaïs, *Chem. Mater.*, **5**, (1993), 793.
- 65] E. N. S. Muccillo, R. A. Rocha, S. K. Tadokoro, J. F. Q. Rey, R. Muccillo, M. C. Steil, *J. Electroceram.*, aceito para publicação.
- 66] "Engineered Materials Handbook - Ceramics and Glasses", Ed. S. J. Schneider Jr, **4**, ASM International, Ohio, (1987).
- 67] X. M. Lin, L. P. Li, G. S. Li, W. H. Su, *Mater. Chem. Phys.*, **69**, (2001), 236.
- 68] R. T. Dirstine, R. N. Blumenthal, T. F. Kuech, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, [2], (1979), 264.
- 69] Y. Lei, Y. Ito, N. D. Browning, T. J. Mazanec, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, [9], (2002), 2359.
- 70] A. Atkinson, S. A. Baron, N. P. Brandon, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, [5], (2004), E186.
- 71] W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, *Chem. Mater.*, **9**, (1997), 2240.
- 72] C. Tian, S. W. Chan, *Solid State Ionics*, **134**, (2000), 89.
- 73] D. Guth, J. R. Holden, N. C. Baenziger, L. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, (1954), 5239.
- 74] M. Aoki, Y. M. Chiang, I. Kosacki, J. R. Lee, H. Tuller, Y. Liu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, (1996), 1169.
- 75] J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, W. H. Weber, *J. Appl. Phys.*, **76**, [4], (1994), 2435.
- 76] C. Ftikos, M. Nauer, B.C. H. Steele, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **12**, (1993), 267.
- 77] P. Shuk, M. Greenblatt, *Solid State Ionics*, **116**, (1999), 217.
- 78] Y. Takasu, T. Sugino, Y. Matsuda, *J. Appl. Electrochem.*, **14**, (1984), 79.
- 79] X. Qi, Y. S. Lin, C. T. Holt, S. L. Swartz, *J. Mater. Sci.*, **38**, (2003), 1073.
- 80] S. Lübke, H. D. Wiemhöfer, *Solid State Ionics*, **117**, (1999), 229.
- 81] V. Thangadurai, R. A. huggins, W. Weppner, *J. Solid. State. Electrochem.*, **5**, (2001), 531.
- 82] S. J. Hong, K. Mehta, A. V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.*, 145, [2], (1998), 638.
- 83] I. Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson, P. Colomban, *Solid State Ionics*, **149**, (2002), 99.
- 84] J. C. Panitz, J. C. Mayor, B. Grob, W. Durisch, *J. Alloys Compounds*, **303-304**, (2000), 340.
- 85] M. Hirano, M. Inagaki, *J. Mater. Chem.*, **10**, (2000), 473.

- 86] *"Aplicações da Teoria de Grupos na Espectroscopia de Raman e do Infravermelho"*, A. Bristoti, J. H. Nicola, (1980), Washington, D.C.
- 87] *"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part A: Theory and Applications in Inorgânica Chemistry"*, K. Nakamoto, (1997), J. Wiley & Sons Inc., New York.
- 88] G. Busca, *Catalysis Today*, **27**, (1996), 323.
- 89] J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Sol.*, **30**, (1969), 2657.
- 90] M. Miyayama, H. Yanagida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, (1984), C194-C195.



Ministério  
da Ciência  
e Tecnologia



***Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares***

Diretoria de Ensino & Informação Científica e Tecnológica  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária CEP: 05508-000

Fone/Fax(0XX11) 3816 - 9148  
SÃO PAULO - São Paulo - Brasil

<http://www.ipen.br>

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico e Turismo do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência e Tecnologia, e associada à Universidade de São Paulo.