UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

SAMUEL DA SILVEIRA MARTINS

**Análise da influência da porosidade dos eletrodos no desempenho de baterias
de beta-alumina de sódio.**

São Carlos

2017

SAMUEL DA SILVEIRA MARTINS

**Análise da influência da porosidade dos eletrodos no desempenho de baterias de beta-
alumina de sódio.**

Versão Corrigida
(Original na Unidade)

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Vera Lúcia Arantes

São Carlos

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Silveira Martins, Samuel
S3668a Análise da influência da porosidade dos eletrodos
no desempenho de baterias de beta-alumina de sódio. /
Samuel Silveira Martins; orientador Vera Lúcia Arantes.
São Carlos, 2017.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

1. Bateria beta-alumina de sódio. 2. eletrólito
beta-Al₂O₃. 3. condutividade beta-Al₂O₃. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **SAMUEL DA SILVEIRA MARTINS**.

Título da dissertação: "Análise da influência da porosidade dos eletrodos no desempenho de baterias de beta-alumina de sódio".

Data da defesa: 09/06/2017.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profª. Associada **Vera Lúcia Arantes**
(Orientadora)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Profª. Dra. **Sylma Carvalho Maestrelli**
(Universidade Federal de Alfenas/UNIFAL)

APROVADO

Prof. Dr. **Adilson Luiz Chinelatto**
(Universidade Estadual de Ponta Grossa/UEPG)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

***À minha família,
que mesmo distante me incentivaram nessa longa caminhada.***

***À meus pais Francisco e Isabel,
por todo amor, carinho e sacrifício, pela confiança que tiveram em mim,
renunciando às vezes de seus sonhos para que eu pudesse realizar o meu,
obrigado.***

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a minha família que mesmo longe sempre estiveram comigo nessa caminhada.

À Profa. Dra. Vera Lúcia Arantes meus sinceros agradecimentos pelo interesse em me orientar, pelo apoio, pela motivação, ajuda, confiança e paciência.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos SMM-USP, que de alguma forma contribuíram para a minha formação tanto acadêmica como científica.

Ao professor Eduardo Bellini pelo fornecimento do carbonato de sódio para produzir os eletrólitos.

Ao SMM-EESC/USP pela infra-estrutura e laboratórios para preparação das amostras deste trabalho.

Aos técnicos do laboratório SMM-EESC/USP, em especial ao Pedro, João e Silvano pela ajuda e companheirismo na realização deste trabalho.

Aos secretários do Departamento de Engenharia de Materiais EESC-USP Victor e Ana, por sempre me ajudarem no que precisei.

Às minhas irmãs Juliana e Luciana com toda paciência e amor me ajudaram durante a conclusão deste trabalho.

Aos meus amigos do Departamento de Engenharia de Materiais EESC-USP da área dos Materiais Cerâmicos em especial: Rafael Russo, José Hideki, Leandro Matusa, César Carvalho, Mirian Kawamura, Raul Revelo, Roger e Bacha. Aos colegas e amigos das demais áreas: Gualter, Galtiere, Ricardo, Braian, Natália, Gabriela e Deliane.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da USP- São Carlos pela oportunidade de realização do curso de Mestrado, pela infraestrutura e formação acadêmica;

Ao CNPq pelo suporte financeiro, na forma de bolsa de estudos, para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao PAE – Programa de Aperfeiçoamento de Ensino que de alguma forma contribuiu para a minha formação de professor.

Ao professor Jezef Vleugels, do laboratório do grupo *Advanced Ceramics and Powder Metallurgy* da Universidade de Lovaina, Bélgica, pelos ensaios de DR-X.

Ao professor Eduardo Bellini e o aluno de doutorado Raul Revelo do laboratório do grupo de Vidros do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC, SMM-EESC/USP, pelos ensaios de viscosidade.

Ao professor Ubirajara Pereira e aos alunos de mestrado Átila e Vitor do laboratório do grupo de Química Inorgânica e Materiais Híbridos do Instituto de Química de São Carlos, IQSC-USP, pelos ensaios de deposição de filmes pela técnica de *spin-coating*.

Ao professor Jean Claude M'Peko do grupo de Crescimento de cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos, IFSC-USP, pelos ensaios de caracterização elétrica por espectroscopia de impedância.

Enfim, a todos que, de alguma forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigado a todos!

“A imaginação é mais importante que o conhecimento”.

Albert Einstein

RESUMO

MARTINS, Samuel Silveira. **Análise da influencia da porosidade dos eletrodos no desempenho de baterias de beta-alumina de sódio.** 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, 2017.

Nos últimos anos surgiu um tipo de bateria que tem gerado grande interesse para emprego em bancos de armazenamento estacionário. Tal tecnologia baseia-se na utilização de um eletrólito sólido $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ que permite o transporte de íons de sódio entre um eletrodo positivo e um negativo. O eletrólito sólido $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta uma estrutura cristalina diferenciada que permite grande mobilidade dos íons de sódio. O presente trabalho tem como objetivo principal obter eletrólito sólido $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizando pós preparados pelo processo mistura de óxidos e avaliar o desempenho elétrico dos eletrólitos com a deposição de filmes do mesmo substrato variando a concentração de sólidos presentes e correlacionar sua condutividade elétrica com sua porosidade. As amostras de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram sintetizadas, ocorrendo a formação da fase pretendida em temperaturas superiores a 1100°C. Os teores relativos das fases $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrou-se dependente da temperatura. Pós calcinados em temperaturas mais elevadas sofrem volatilização do sódio, sendo o teor máximo obtido da fase β'' durante o processo foi de 64%. Amostras sinterizadas em dois estágios, a 1600°C por 20 minutos seguida de tratamento térmico a 1475°C por 2 horas, apresentaram densificação maior em relação à amostras sinterizadas em um estágio. Sua microestrutura sofreu crescimento de grãos formando uma microestrutura duplex com grãos na forma de placas alongadas distribuídas em uma matriz de grãos finos. A partir da caracterização de suspensões aquosas de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ evidenciou a alteração do comportamento reológico exibido por suspensões dos pós cerâmicos em função da concentração em volume de sólidos de seu substrato em: 15%, 20%, 30% e 40%, e então os eletrólitos foram conformados por *spin-coating*. A técnica de espectroscopia de impedância foi importante na identificação das fases presentes na cerâmica $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ e no mecanismo de condução elétrica, ocorrendo condução no volume (grãos), havendo uma condução maior na fase β -alumina.

Palavras chave: Bateria beta-alumina de sódio, eletrólito $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, condutividade $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

MARTINS, Samuel Silveira. **Analysis of the influence of electrode porosity on the performance of sodium beta-alumina batteries**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, 2017.

In recent years has emerged a type of battery that has generated great interest for employment in stationary storage banks. Such technology is based on the use of a solid electrolyte β / β'' -Al₂O₃ that allows the transport of sodium ions between a positive and negative electrode. The solid electrolyte β / β'' -Al₂O₃ presents a differentiated crystalline structure that allows great mobility of the sodium ions. The main objective of this work is to obtain solid electrolyte β / β'' -Al₂O₃, using powders prepared by the process of mixing oxides and to evaluate the electric performance of the electrolytes with the deposition of films of the same substrate varying the concentration of solids present and to correlate their Conductivity with its porosity. The samples of β / β'' -Al₂O₃ were synthesized, with the formation of the desired phase occurring at temperatures above 1100 ° C. The relative levels of the β / β'' -Al₂O₃ phases were temperature dependent. Post calcined at higher temperatures undergoes sodium volatilization, the maximum obtained content of the β phase during the process was 64%. Two-stage sintered samples at 1600 ° C for 20 minutes followed by heat treatment at 1475 ° C for 2 hours showed higher densification than sintered samples at one stage. Its microstructure underwent grain growth forming a duplex microstructure with grains in the form of elongated plates distributed in a fine grained matrix. From the formulation of aqueous suspensions of β / β'' -Al₂O₃ showed the alteration of the rheological behavior exhibited by suspensions of the ceramic powders as a function of the volume concentration of their substrate solids in: 15%, 20%, 30% and 40 %, And then the electrolytes were formed by spin-coating. The impedance spectroscopy technique was important in the identification of the phases present in the ceramic β / β'' -Al₂O₃ and in the electrical conduction mechanism, occurring conduction in the volume (grains), with a higher conduction in the β -alumina phase.

Keywords: Sodium beta-alumina battery, β / β'' -Al₂O₃ electrolyte, β / β'' -Al₂O₃ conductivit, impedance espectroscopy

SUMÁRIO

1-INTRODUÇÃO	23
1.1OBJETIVOS	25
Objetivo Geral	25
Objetivos específicos	25
2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 Baterias De beta-alumina de sódio	25
2.2 Eletrólito sólido $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	27
2.3 Obtenção da beta-alumina de sódio	29
2.4 Condutividade da $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	30
2.4.1 Condutividade e condução da $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	30
2.4.2 Condutividade da $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ monocristalina e policristalina	32
2.5 Diagrama de Fases	33
2.6 Influência da porosidade dos eletrodos	36
2.7 Materiais com Gradientes Funcionais	38
2.8 Materiais Cerâmicos com Gradiente Funcional de Porosidade	39
2.9 Espectroscopia de Impedância	41
2.9.1 Introdução	41
2.9.2 Técnica e interpretação dos resultados	43
3-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
3.1 Matérias-primas	47
3.2 Preparação do pó $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	47
3.3 Obtenção dos eletrólitos: prensagem e sinterização	48
3.4 Acondicionamento da Amostra	49
3.5 Preparação das suspensões aquosas de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	50
3.5.1 Soluções aquosas de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	50
3.6 Medidas de Viscosidade	51
3.7 Deposição dos filmes - <i>Spin-coating</i>	52
3.8 Caracterização dos corpos de prova	53

3.8.1 Medidas de densidade	54
3.8.1.1 Densidade a verde	54
3.8.1.2 Densidade aparente	54
3.8.2 Difração de raios-x.....	55
3.8.3 Microscopia eletrônica de Varredura	56
3.8.4 Medidas de condutividade elétrica.....	56
4-RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 Síntese da fase β	61
4.2 Análise da densificação, caracterização estrutural e microestrutural	64
4.3 Reologia das suspensões de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	78
4.4 Conformação dos eletrólitos pela técnica <i>Spin-coating</i>	84
4.3 Caracterização elétrica por Espectroscopia de Impedância	88
5-CONCLUSÕES	103
6-REFERÊNCIAS	105

1 - INTRODUÇÃO

A redução da emissão de gases poluentes se faz necessária com as preocupações ambientais, pelo uso de combustíveis fósseis e suas limitações de recursos. Atualmente, uma das alternativas viáveis seria o uso de baterias uma das possíveis soluções para a intermitência de fontes alternativas de energia, criando uma rede de armazenamento em larga escala. A energia é armazenada por meio de sistemas eletroquímicos capazes de armazenar e liberar energia com grande eficiência.

Baterias são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica. Durante os anos 70 e 80 surgiu a bateria de sal fundido, um sistema que tem gerado grande interesse para emprego em bancos estacionários. Tal tecnologia se baseia na utilização de um eletrólito sólido de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ que permite o transporte de íons de sódio entre um eletrodo positivo e um negativo. Também conhecida como bateria de sódio/níquel, é denominada comercialmente como ZEBRA, (*Zeolite Battery Research Africa*).

Em comparação com as baterias tradicionais como a chumbo-ácido, níquel-hidreto e a de íon-lítio, baterias de sódio/níquel tem gerado grande interesse para aplicação em veículos elétricos e em bancos de armazenamento estacionário. Os problemas que limitam a maior comercialização deste tipo de bateria de sódio são relacionados com os métodos de fabricação que atingem no custo, segurança e desempenho da bateria.

Em antecipação a uma possível escassez de lítio e o consequente aumento de preço, as baterias de sódio voltaram a ser cogitadas depois de quase 50 anos da sua invenção. O sódio é abundante na crosta terrestre, apresenta baixo custo e apresenta um potencial redox muito próximo ao do lítio. Baterias de sódio são baseadas em uma membrana eletrólita de beta-alumina de sódio que permite a passagem do íon sódio entre os eletrodos. Devido ao eletrólito, esse tipo de bateria também ficou conhecido como Na-beta-baterias (NBB).

Beta-alumina, apresenta fórmula geral $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{XAl}_2\text{O}_3$ e ocorre como duas fases cristalinas distintas: a β e a $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sua principal característica é a elevada condutividade iônica, dos íons sódio. A fase $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta uma condutividade iônica de sódio mais, elevada (tipicamente $0,2 \sim 0,4 \text{ S.cm}^{-1}$ a 300°C), e por este

motivo é a fase mais indicada para aplicações em eletrólitos para pilhas e baterias de sódio.

As propriedades do eletrólito $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ dependem de modo direto do tamanho do grão, densidade, tamanho e distribuição dos poros, ou seja, são amplamente dependentes de sua microestrutura.

Os desafios ligados a obtenção da beta-alumina são: vencer a dificuldade em controlar a perda de sódio durante o processo de sinterização, evitar o crescimento anormal de grão que leva à formação de uma microestrutura duplex e obter peças compostas predominantemente da fase $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Apesar de terem sido largamente desenvolvidas durante as décadas de 70 e 80, muito se pode melhorar em seu desempenho aplicando-se conceitos pouco conhecidos na época, como o de materiais com gradiente funcional.

Em relação a eletrodos sólidos, eletrodos porosos fornecem áreas de contato superiores por unidade de volume com o eletrólito. Para otimizar o funcionamento do eletrodo, a utilização de um eletrodo poroso, visa aumentar a área superficial e garantir o fluxo de reagentes e produtos para a região onde ocorrem as reações. Uma alternativa para se garantir grande área superficial e fluxo de espécies seria a adoção de um gradiente de porosidade.

Neste trabalho, foi realizado o desenvolvimento de eletrólitos a base de beta alumina de sódio, a partir de técnicas tradicionais de processamento cerâmico, como a mistura e moagem de óxidos, assim, como pela técnica de deposição de filmes *spin-coating* e avaliando a influência da porosidade e da concentração do volume de sólidos dos eletrólitos no desempenho elétrico.

1.1 Objetivos

Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal obter eletrólito sólido β/β'' - Al_2O_3 , utilizando pós preparados pelo processo mistura de óxidos e avaliar o desempenho elétrico dos eletrólitos com a deposição de filmes do mesmo substrato variando a concentração em volume de sólidos e correlacionar também sua condutividade elétrica com sua porosidade.

Objetivos Específicos

- Sintetizar beta alumina de sódio (obtenção fase β).
- Obter peças de beta alumina de sódio.
- Formular suspensões de beta-alumina de sódio variando a concentração de sólidos e relacionar seus comportamentos reológicos.
- Depositar filmes do mesmo substrato nas superfícies das peças de beta alumina de sódio variando a concentração de sólidos através da técnica de deposição por centrifugação (*spin-coating*).
- Avaliar o desempenho elétrico pela técnica espectroscopia de impedância correlacionando com a porosidade dos eletrólitos e a concentração dos sólidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Baterias de beta-alumina de sódio

Baterias de beta-alumina de sódio carregam e descarregam eletricidade por meio do transporte de íons de sódio através de um eletrólito sólido de β'' - Al_2O_3 dopado com elementos de baixa valência. Esse tipo de bateria teve um grande avanço durante as décadas de 70 e 80, sendo que aquelas que atingiram plenitude de comercialização foram as baterias de sódio/enxofre (Na-S) e sódio/níquel (Na-NiCl_2) que geralmente operam em temperaturas elevadas de trabalho (300/350°C), figura 1.[1-3]. Este tipo de bateria utiliza um eletrólito sólido de beta alumina.

A figura 1 ilustra o *design* tubular e as reações de oxidação e redução, reações básicas de carga e descarga através do eletrólito sólido de β/β'' - Al_2O_3 .

Equação 1

Equação 2

Figura 1. Esboço de uma bateria de Na-beta alumina

Fonte: Lu et.al., 2010 – Adaptada [3]

A respeito dos eletrodos em uma bateria do tipo ZEBRA, o cátodo tem, em sua composição, cloreto de níquel que, ao reduzir-se, forma níquel metálico e cloreto de sódio. Este, por sua vez, quando impregnado com um eletrólito secundário NaAlCl_4 , facilita o transporte dos íons de sódio [4]. O anodo é composto por sódio metálico. Com a utilização tanto do cloreto de níquel como a de sódio metálico, é indicado que a montagem das células eletroquímicas da bateria seja realizada em modo descarregado. A figura 2 apresenta um esquema de uma bateria do tipo ZEBRA.

Figura 2. Esquema de uma bateria ZEBRA (*Zeolite Battery Research Africa*).

Fonte: Ellis et al., - Adaptada [2]

Os eletrodos são então separados através do eletrólito sólido de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a reação global da bateria é baseada na reação química:

O anodo de sódio fica contido dentro do tubo de beta-alumina que, por sua vez, está em contato com o cátodo pelo lado externo. É utilizado em formato tubular, pois permite maior volume de troca de íons sódio entre os eletrodos durante as operações de carga e descarga.

Uma das estratégias empregadas para melhorar o desempenho das baterias é a utilização de eletrodo poroso proposto por T. Girija e A. Virkar [5]. O aumento da área superficial dos eletrodos facilita a troca iônica aumentando a velocidade das reações químicas [6].

2.2 Eletrólito sólido $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$

Rankin e Merwin descobriram a beta-alumina em 1916, tendo sido considerada uma fase polimórfica da alfa alumina [28]. Logo depois, em 1926, foi observada na beta -alumina dopada com sódio transformava-se em alumina alfa quando aquecida a altas temperaturas. Essa transformação ocorria devido á perda de sódio por evaporação, o que causava um colapso em sua estrutura [29].

Sabendo-se que outro composto era vital para manter a estrutura cristalina da beta-alumina concluiu-se então que não se tratava de um polimorfo alfa-alumina e sim de um novo tipo de material.

Durante a primeira análise cristalográfica do material por Bragg et al., em 1931, a beta-alumina foi finalmente reconhecida como um aluminato de sódio de fórmula química $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. A nomenclatura se refere à família de óxidos mistos de estrutura cristalina característica (figura 3), e fórmula química geral $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{XAl}_2\text{O}_3$.

Figura 3. Representação da estrutura atômica da beta-alumina

O eletrólito sólido $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta uma estrutura cristalina incomum que permite grande mobilidade dos íons de sódio. Os dois principais componentes são $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ com estruturas diferentes: hexagonal e romboédrica, respectivamente [8]. Pode-se dizer então, numa mesma composição, duas estruturas cristalinas distintas: no grupo $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (hexagonal; $a_0 = 0.559\text{nm}$, $c_0 = 2.261\text{nm}$) e $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ (romboédrica; $R3m$; $a_0 = 0.560\text{nm}$, $c_0 = 3.395\text{nm}$) [9,10].

O grupo de óxidos de beta-alumina é caracterizado por estruturas compostas de camadas alternadas, formadas por blocos do tipo espinélio ligados uns aos outros por meio de planos ou placas de condução, constituídos de íons de alumínio e oxigênio. Os íons de sódio situam-se exclusivamente nestes planos que são fracamente empacotados e perpendiculares ao eixo C, como é mostrado na figura 4. As estruturas cristalinas diferem entre si, pela estequiometria, empilhamento e sequência de íons oxigênio através do plano de condução, e a condutividade de íons

de sódio. Devido a essa diferença na sequência de empilhamento de oxigênio, a célula unitária de $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ é 50% maior do que a de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. [11,12]. A condução iônica se dá apenas através destes planos, denominados planos de condução.

Figura 4. Projeção 1120 da célula unitária de (a) β -alumina e (b) β'' -alumina

Fonte: Lu et.al., 2010 – Adaptada [3]

Devido à estrutura em camadas, a condução iônica na beta-alumina apresenta grande anisotropia. Os planos de condução apresentam baixa densidade atômica e contêm cátions móveis. A mobilidade dos íons M^+ nos planos de condução chega a ser em ordens de grandeza mais elevada do que nos planos perpendiculares [30].

2.3 Obtenção da beta alumina de sódio.

Existem diferentes rotas de processamento para a produção do eletrólito sólido de beta alumina. A mais usada convencionalmente é a reação em estado sólido, que consiste basicamente em reagir carbonato de sódio e α -alumina com adição de uma pequena quantidade de dopante MgO ou LiO_2 que atuam como estabilizadores da fase cristalina. A síntese convencional da $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ é mais usada pela reação em estado sólido que consiste na mistura e moagem dos óxidos, podendo ser realizada também por diferentes rotas químicas como, por exemplo,

hidrólise de alcóxido, processo sol gel, método de co-precipitação, entre outras [3,15,16].

O procedimento de mistura e moagem de óxidos envolve etapas como moagem e calcinação, seguido de tratamento final de sinterização a 1600°C [13]. As adições de pequenas quantidades de dopante MgO ou Li₂O atuam como estabilizante da fase β'' , porém este método tem como desvantagem a formação de duas fases β/β'' -alumina. Usualmente, repetidas moagens e calcinações são necessárias para se obter uma única fase utilizando esse método[14].

A mistura, entre carbonato de sódio e α -alumina é calcinada em temperaturas a partir de ~1200°C para formação de um pó precursor. A adição do dopante para a formação e estabilização da fase β'' ocorre nesta etapa. O teor de dopante é muito pequeno aproximadamente 1% em peso do pó, por isso é necessário incorporá-lo ao pó de maneira homogênea, garantindo uma maior distribuição dos íons.

2.4 Condutividade da β/β'' -Al₂O₃

2.4.1 Condutividade e condução da β/β'' -Al₂O₃

O aspecto mais importante da β/β'' -Al₂O₃, do ponto de vista cientista e tecnológico, é a elevada mobilidade de íons sódio. Devido a estrutura da beta-alumina composta de camadas compactadas alternada com planos de baixa densidade atômica onde estão localizados íons de sódio (pequeno raio) podem difundir sob a influência de um campo elétrico, característica que faz da beta-alumina uma cerâmica condutora iônica.

A beta-alumina de sódio devido a sua alta condutividade iônica proporciona a sua utilização como eletrólito sólido em baterias [3]. A notável condutividade da beta-alumina de sódio é resultado do conjunto do raio iônico com a energia de ativação [17], como pode ser observado na figura 5.

Figura 5. Variação da energia de ativação da condutividade elétrica com o aumento do raio iônico

Fonte: Déportes et al., - Adaptada [17]

Wolf [18] realizou estudos sobre as propriedades de condução dos íons sódio na β/β' - Al_2O_3 . No mecanismo de condução proposto por ele, os íons se moviam aos pares em três posições envolvidas: a posição Beevers-Ross BR (posição normal da rede), anti-Beevers-Ross aBR (posição intersticial) e mO (posições entre oxigênios). A figura 6 mostra o esquema do mecanismo proposto por Wolf, sendo que em a) íons de sódio ocupando posições BR com um íon extra ocupando uma posição aBR; em b) íon aBR e íon BR pulam juntamente para posições mO e em c) retomam a configuração inicial; em d) mostra a configuração do reinício do ciclo.

Como mostrado na figura 6 o movimento dos íons sódio ocorre utilizando as três posições. Íons de oxigênio intersticiais são necessários para completar a ligação dos íons sódio em excesso, formando uma região associada em torno do íon de oxigênio.

Figura 6. Mecanismo de condução proposto por Wolf.

Fonte: Wolf - Adaptada [18]

2.4.2 Condutividade da β/β'' -Al₂O₃ monocristalina e policristalina

As estruturas de β e β'' -Al₂O₃ permitem que os íons de sódio se movam livremente em planos de condução. Os planos de condução apresentam uma proporção elevada de defeitos locais. As condutividades dos eletrólitos sólido β e β'' -Al₂O₃ monocristalinos convencionalmente apresentam uma condutividade iônica maior em relação aos mesmos eletrólitos policristalinos, devido à ausência do efeito do contorno de grão [3]. A difusão dos íons de sódio ocorre então perpendicular ao eixo C, mostrado anteriormente na figura 4.

Foi relatado que a condutividade é de 1 S.cm⁻¹ para a β'' -Al₂O₃ monocristalina [19,20], o que representa uma condutividade quase cinco vezes superior da β'' -Al₂O₃ policristalina. Outros fatores influenciam a condutividade do eletrólito sólido policristalino, entre eles, a proporção relativa das fases β e β'' e a microestrutura, o tamanho de grão, a presença de dopantes e a existência de defeitos nos planos de condução [21].

Segundo Youngblood *et al.* [12], a completa conversão da fase β em β'' durante o processo de sinterização tem grande influência sobre sua resistividade iônica. A figura 7 mostra uma relação aproximadamente linear entre a resistividade e a proporção das duas fases presentes.

Figura 7. Resistividade da β -alumina em função da relação β/β'' .

Fonte: Stevens and Binner - Adaptada [21]

O contorno de grão tem sua resistividade determinada pelo área de contornos de grãos e a resistividade individual de cada contorno de grão. Geralmente, a resistência à movimentação do íon Na^+ diminui com o aumento do tamanho de grão da beta-alumina policristalina. Contudo, grãos grandes podem levar a uma fragilidade na microestrutura e conseqüentemente diminuição da resistência mecânica [22].

2.5 Diagrama de fases

Para entender melhor a síntese da β -alumina, é essencial conhecer o diagrama de fases do sistema. O diagrama de fases do sistema $\text{NaAlO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi determinado por De Vries e Roth [23]. Os autores sugeriram que a fase β'' existe em uma faixa de composição de $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5,33\text{Al}_2\text{O}_3$ a $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.7\text{Al}_2\text{O}_3$ e se dissocia em fase β e δ - NaAlO_2 a 1550°C . Acima desta temperatura a fase β é estável e

apresenta fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. Contudo, em temperaturas abaixo de 1550°C os autores De Vries e Roth foram incapazes de confirmar se a $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ era estável ou metaestável em relação a $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. Pelo diagrama proposto, figura 8, a 1585°C tem-se a presença de um eutético entre β -alumina e $\delta\text{-NaAlO}_2$.

Figura 8. Diagrama de equilíbrio do sistema $\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Fonte: De Vries and Roth - Adaptada [23]

Uma conclusão diferente foi proposta por Le Cars *et al.* [24]. Embora tenham concordado que a transformação de β'' para β é completa acima de 1550°C , observaram também que, no resfriamento, essa transformação não é reversível e que em temperaturas abaixo de 1550°C , a fase β é estável e a fase β'' é metaestável em todas as temperaturas do sistema binário puro $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. O fato da β'' -alumina ser metaestável no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ não apresenta grande importância prática, já que a fase é produzida na presença de MgO ou Li_2O , que estabilizam a fase mesmo em temperaturas elevadas.

Figura 9. Diagrama de equilíbrio do sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Fonte: Le Cars et al - Adaptada [24]

Duncan G.K. e West A.R.[25] realizaram estudos de fase limitados ao sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ a 1500°C , com os resultados mostrados na figura 10. Foi encontrada pelos autores uma região de composições que produzem uma mistura de β e β'' -alumina. A composição com maior teor de MgO nesta área, ponto X, era essencialmente β'' -alumina pura. A outra composição marcada consta de 65-80% de β'' -alumina. Os autores salientam que estas amostras podem não ter alcançado verdadeiro equilíbrio termodinâmico, em termos de suas proporções β/β'' .

É notável que o ponto X reside na linha que liga a composição do hipotético NaAl_5O_6 e espinélio, MgAl_2O_4 .

Figura 10. Diagrama de equilíbrio do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ a 1500°C .

Fonte: Dunkan and West - Adaptada [25]

2.6 Influência da porosidade nos eletrodos

Um eletrodo simples tem uma interface bem definida entre o eletrodo metálico e a solução eletrolítica. A reação no eletrodo é limitado a esta interface. Segundo Newman J.S e Tobias C.W. [6], uma grande classe de reações eletroquímicas industrialmente importantes envolve a utilização de eletrodos que consistem em matrizes porosas. Em relação a eletrodos sólidos, eletrodos porosos fornecem áreas de contato com o eletrólito por unidade de volume superiores. Seu uso é difundido em baterias e em células galvânicas de alimentação contínua. A camada porosa pode ser ilustrada como mostra a figura 11.

Figura 11. Representação esquemática de três componentes distintos de uma membrana de: (A) da camada superior, (B) da camada intermédia, e um sistema de suporte poroso (C)

Fonte: Sepulveda et al - Adaptada [31]

Com a utilização de eletrodo poroso, há uma extensa faixa de velocidades de reação no interior dos poros. A distribuição dessas taxas depende da estrutura física, condutividades da matriz e do eletrólito e dos parâmetros de caracterização de fenômenos potenciais [7]. Em células galvânicas, esta distribuição da taxa influencia diretamente na potência disponível para uso.

Para otimizar o funcionamento do eletrodo, existe um valor ideal da relação entre o tamanho médio de poros e porosidade, visando aumentar a área superficial e garantir o fluxo de reagentes e produtos para a região onde ocorrem as reações. É bem conhecido que para um valor de porosidade fixo, quanto menor o tamanho médio dos poros maior a área superficial, facilitando a troca iônica e aumentando a velocidade das reações químicas, entretanto o fluxo de reagentes fica prejudicado. Uma alternativa para se garantir grande área superficial e fluxo de espécies seria a adoção de um gradiente de porosidade no eletrodo, com poros menores próximos ao eletrólito, e maiores próximos à superfície. Independente de ser um conceito bastante explorado em células a combustível [26,27], ainda não foram encontrados estudos sistemáticos de controle de porosidade do ânodo e sua influência no desempenho de baterias de beta alumina de sódio.

2.7 Materiais Cerâmicos com Gradiente Funcional de Porosidade

Em decorrência das características intrínsecas dos materiais cerâmicos, como baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta resistência à corrosão e à abrasão e a capacidade de suportarem altas temperaturas sem se deformarem, além de outras características específicas presentes em alguns desses materiais (supercondutividade, condutividade iônica, propriedades nucleares, etc.), a utilização desses materiais como materiais com gradiente funcional tem crescido de forma extraordinária em uma infinidade de aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento humano.

Dentre as diversas funções dos materiais cerâmicos com gradiente funcional, os materiais cerâmicos com gradiente de porosidade apresentam perspectiva promissora para serem utilizados em diversas funções principalmente no uso em suportes para membranas porosas (e/ou como as próprias membranas) principalmente pela possibilidade de serem utilizados em elevadas temperaturas e em ambientes adversos, caso de ambientes corrosivos [31].

A frente das possíveis aplicações citadas, o desenvolvimento de uma microestrutura assimétrica, na qual um substrato confere resistência mecânica ao produto e a extremidade oposta, com tamanho e distribuição de poros controlada exerce uma função específica para cada aplicação. Contudo, as diversas camadas com diferentes porosidades devem estar perfeitamente aderidas, para que defeitos decorrentes do empenamento e possível descolamento das diferentes camadas, o microtrincamento e o trincamento propriamente dito, sejam evitados.

Dessa maneira, uma das grandes motivações para o desenvolvimento de materiais com gradiente funcional é dominar as variáveis do processamento, controlando o volume de sólidos na suspensão para a formação da camada porosa, assim como, controlar a retração linear durante as etapas de secagem e sinterização.

São mencionados na literatura inúmeras técnicas de processamento de materiais porosos e/ou com gradiente de porosidade [28,29]. As técnicas mais simples se baseiam em a) sinterização de compactos a temperaturas mais baixas do que a necessária para a densificação da matriz possibilita a obtenção de poros micrométricos geralmente menores que $0,5\mu\text{m}$ [32]; b) A incorporação de uma segunda fase orgânica na composição do material cerâmico, em proporções e tamanho controlados, que após sua eliminação, originam vazios de mesmo

tamanho também é bastante utilizada. Outros métodos mais elaborados envolvem a produção de sistemas aerogel, hidrogel ou sol-gel, que geram uma estrutura com poros submicrométrico [32].

2.8 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância (EI) é uma técnica bastante utilizada na caracterização elétrica de cerâmicas. A técnica tem se tornado muito utilizada na pesquisa e desenvolvimento de células a combustível pois, os estudos, que envolvem medidas elétricas, podem fornecer informações detalhadas sobre o sistema, propriedades de transporte de massa, taxa de reações químicas, propriedades dielétricas e até informações sobre defeitos, microestrutura e etc. A primeira caracterização de um eletrólito sólido por essa técnica foi feita em 1969 por Bauerle [34].

Nas medidas de impedância, uma perturbação de tensão alternada é aplicada e então se mede a corrente através dele. As medidas elétricas podem ser conduzidas em uma ampla faixa de frequências, resultando na construção de um espectro de impedância. Os constituintes do material em estudo têm diferentes respostas em uma determinada faixa de frequências, é a técnica possibilita a separação das diferentes contribuições individuais do material.

Por meio da técnica, é possível analisar separadamente as diferentes respostas elétricas dos elementos microestruturais de um material, o que a torna uma ferramenta importante para caracterização de materiais condutores e dispositivos eletroquímicos.

2.8.1 Introdução

A resistência total de um material pode ser calculada pela razão entre a diferença de potencial aplicada e a corrente resultante medida, segundo a equação:

$$R (\Omega) = \frac{U (V)}{i (A)} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde R é a resistência em ohms – (Ω), U o potencial aplicado em volts – (V) e i a corrente medida em ampéres – (A).

Quando trabalha-se com corrente alternada, além dos resistores, há também capacitores que armazenam cargas elétricas num campo elétrico causando um desequilíbrio interno de cargas e indutores que armazenam energia na forma de um campo magnético oferecendo resistência à passagem de corrente, denominados resistências resistivas ou reatâncias [35]. A diferença entre eles, do ponto de vista energético, é que uma resistência dissipa energia apenas na forma de calor, enquanto que para reatância, a energia é periodicamente acumulada em campos elétricos ou magnéticos.

A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância [35]. Na corrente alternada, a utilização de uma voltagem senoidal faz necessária a apresentação utilizando números complexos para fazer a inclusão do ângulo de fase e magnitude de grandezas [43]. Com isso, o sinal aplicado pode ser expresso pela equação 5:

$$U(t) = U_0 \cdot \exp(j \cdot \omega \cdot t) \quad (\text{Equação 5})$$

Onde U_0 é a amplitude da voltagem aplicada, ω a frequência angular, t o tempo e j a unidade imaginária do número complexo,

A corrente de resposta do sinal alternado aplicado tem mesma forma e frequência angular, mas com amplitude e fase diferentes, equação 6:

$$i(t) = i_0 \cdot \exp[j \cdot (\omega \cdot t + \phi)] \quad (\text{Equação 6})$$

onde i_0 é a amplitude da corrente medida e ϕ o ângulo de fase.

Pode-se escrever formalmente idêntica a equação 4 onde a impedância (Z) desempenha para um circuito com corrente alternada a mesma função equivalente da resistência num circuito de corrente contínua [35,37,38] .

$$Z = \frac{U}{i} \quad (\text{Equação 7})$$

As equações 5, 6 e 7 resultam na impedância $Z^*(\omega)$ de um circuito a uma frequência ω qualquer:

$$Z^*(\omega) = \frac{U(t)}{i(t)} = Z_0 \cdot \exp(-j \cdot \phi) \quad (\text{Equação 8})$$

O que resulta em :

$$Z^*_{(\omega)} = Z' + j.Z'' \quad (\text{Equação 9})$$

onde Z' e Z'' são respectivamente a parte real e imaginária da impedância.

De relações trigonométricas temos:

$$|Z^*| = Z_0 = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (\text{Equação 10})$$

A representação gráfica da impedância $Z^*_{(\omega)}$ consiste em um vetor apresentado no plano complexo, onde os eixos são Z' (componente resistiva) e Z'' (componente indutiva e capacitiva) [37].

2.8.2 Técnica e Interpretação dos resultados.

A técnica de impedância consiste na aplicação de uma diferença de potencial em uma determinada faixa de frequências e a medida da corrente resultante. É obtido um diagrama de impedância, também chamado de diagrama de Nyquist [36], como mostrado na figura 12.

Figura 12. Representação do diagrama de Nyquist

O diagrama de impedância apresentado anteriormente na figura 12 é um semicírculo. No eixo imaginário (vertical) é fornecida a magnitude da capacitância, enquanto o semicírculo intercepta o eixo real (horizontal) em 0 e R, fornecendo a intensidade da resistência. Nesse diagrama, a frequência (ω) aumenta da direita para a esquerda. O semicírculo possui uma constante de tempo característica que é o inverso da frequência ω_0 (topo do semicírculo) chamada frequência característica ou de relaxação.

A condutividade do material é diretamente ligada à homogeneidade da sua microestrutura, composição química, distribuição e volume dos poros, defeitos, grau de orientação, entre outros [37].

Cada um dos diferentes constituintes microestruturais nos processos eletroquímicos possui diferentes constantes de tempo, o que permite que cada contribuição seja separada em um domínio de frequências (diferentes semicírculos de Nyquist) [36,37]. Contudo, o grande diferencial dessa técnica é a possibilidade de analisar separadamente a contribuição dos grãos, contorno de grãos e segundas fases (como poros) presentes em relação à oposição de passagem de corrente em um material [38].

É normal comparar associações de resistores R e capacitores C em paralelo (circuitos RC) como o da figura 13 aos diagramas de impedância. Esses elementos representativos são definidos como o circuito elétrico equivalente aos diagramas de impedância formados por um semicírculo (figura 13) [34-38].

Figura 13. Representação de um circuito RC em paralelo

Fonte: Autor

Um circuito compatível, constituído de circuitos RC em paralelo conectados em série, pode ser utilizado para a representação das diferentes contribuições de um material para a impedância total. Cada circuito representa a contribuição de um dos constituintes microestruturais.

Na figura 14 está apresentado o diagrama de impedância e o circuito equivalente a um material policristalino em contato com eletrodos: o primeiro semicírculo representa a resistência e capacitância dentro do grão (gr); o segundo no contorno do grão (cgr); e o terceiro, as reações de eletrodo (elet).

Figura 14. Diagrama de impedância de um circuito equivalente RC de um material de eletrólito sólido

Fonte: Autor

No diagrama de impedância de cerâmicas, em altas frequências aparecem fenômenos associados aos grãos, a frequência intermediária os fenômenos associados a microestrutura (contornos de grãos, poros, segunda fase) e a baixa frequência os fenômenos associados à reação de eletrodo [36].

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Matérias - primas

Para a obtenção do eletrólito sólido $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizou-se a rota de processamento clássica que consiste em mistura e moagem de óxidos seguida das etapas de prensagem e sinterização. Corpos de prova também foram conformados e sinterizados em diversas condições e analisados quanto à densificação, teor das fases e condutividade elétrica.

A seguir são mostradas as matérias primas utilizadas e o método de preparação do pó. As matérias primas utilizadas para a preparação do pó cerâmico de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ por mistura de óxidos são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Matérias-primas utilizadas na preparação do pó

Matéria-prima	Fornecedor	Pureza (%)
Na_2CO_3	Synth	99,5
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alcoa USA	99,9
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Sigma-Aldrich	99,5

3.2. Preparação do pó $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para a obtenção do eletrólito sólido $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, foi selecionada a rota de processamento clássica que consiste na mistura e moagem de óxidos. Pós de composição nominal 9,5% Na_2CO_3 .1%Mg(OH)₂.89,5% Al_2O_3 (% em peso) foram obtidos por mistura de carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e óxido de alumínio (Al_2O_3). Os reagentes foram então misturados com álcool isopropílico em jarro de zircônia contendo esferas do mesmo material como elementos de moagem preenchendo na proporção de 1:3 do jarro. Após a moagem durante 6 horas, a suspensão foi seca sob fluxo de ar ($T \sim 80^\circ\text{C}$) e o pó foi granulado em peneira de malha de 80 mesh (150 μm). Em seguida, o pó foi calcinado em cadinhos de alumina com tampa em cinco temperaturas diferentes: 1100°C,

1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C, por 2 horas.

Após a calcinação o pó foi moído seguindo o mesmo procedimento da mistura com adição de 1% em peso de ligante polivinil-butiral (PVB). A suspensão foi seca novamente sob fluxo de ar e o pó granulado em peneira de 80 mesh.

3.3. Obtenção dos eletrólitos: prensagem e sinterização

Após a síntese da beta-alumina de sódio a partir da mistura e moagem de óxidos, os eletrólitos foram conformados na forma de bastonetes e pastilhas em molde metálico com 6 mm e 18 mm de diâmetro respectivamente. O pó foi transferido no interior do molde, onde aplicou-se uma pressão uniaxial de 60 MPa no molde utilizando prensa hidráulica. Os corpos de prova posteriormente foram encapsulados sob vácuo em embalagem plástica adequada e foram prensados isostaticamente a 200 MPa durante 1 minuto utilizando a prensa isostática AIP CP 360.

Foi realizada uma investigação inicial para o estudo da temperatura de sinterização dos eletrólitos que será utilizado como padrão, para este fim trabalhamos como forno marca Inti modelo FE 1700. Foram feitos testes com as seguintes temperaturas e patamares sendo a taxa de aquecimento e resfriamento de 800°C/h.

- 1) 1500°C, por 2 horas;
- 2) 1600°C, por 2 horas;
- 3) 1550°C, por 20 minutos;
- 4) 1550°C, por 20 minutos e 1475°C, por 2 horas;
- 5) 1600°C, por 20 minutos e 1475°C, por 2 horas.

Esses programas de sinterização foram escolhidos baseados na literatura e também de acordo com o diagrama de fases. Se a amostra for deixada a temperatura elevada por muito tempo, ocorre um crescimento anormal de grãos e excessiva perda de sódio, se fazendo necessária aplicação de um tratamento térmico a uma temperatura mais baixa para que ocorra a completa conversão da fase $\beta \rightarrow \beta''$.

Posteriormente, as amostras sinterizadas foram caracterizadas então pelas seguintes técnicas: medida de densidade a verde e densidade da amostra sinterizada, difração de raios-X, Microscopia eletrônica de varredura e medida de condutividade elétrica.

3.4. Acondicionamento da amostra durante a sinterização

Para impedir a perda intensa de sódio das amostras durante a sinterização, as mesmas foram acondicionadas em cadinhos de alumina com atmosfera de sódio, ou seja, estas amostras foram envolvidas em um pó denominado pó base, que continha sódio na sua composição. O pó base foi disposto dentro do cadinho formando uma camada, em seguida as amostras foram colocadas sobre esta camada e em seguida foi disposto mais pó base sobre as amostras até que elas ficassem totalmente cobertas. O cadinho de alumina era então fechado com uma tampa do mesmo material e levado ao forno para sinterização. O acondicionamento da amostra durante a sinterização pode ser ilustrado através da figura 15.

Figura 15. Acondicionamento da amostra durante a sinterização.

Fonte: Autor

3.5. Preparação das suspensões aquosas de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.5.1 Soluções aquosas de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para a obtenção das suspensões aquosas de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, foram preparadas suspensões em meio aquoso com o pó de beta-alumina de sódio preparado anteriormente. O pó obtido foi utilizado na formulação das suspensões variando a concentração dos sólidos em: 15%, 20%, 30% e 40% (% em volume) em meio aquoso.

As soluções foram preparadas de tal forma que o volume de água foi mantido constante. O dispersante e o ligante foram adicionados em diferentes quantidades nessa solução, mas sempre utilizando a proporção de 2% em peso de ambos em relação à massa utilizada dos sólidos. A tabela 3 indica a quantidade de cada constituinte que foi utilizada.

Tabela 3. Composição das suspensões aquosas

Suspensão	1	2	3	4
%vol. $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	15%	20%	30%	40%
$\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	24,52g	32,7g	49,05g	65,4g
2%peso PMMA	0,597g	0,796g	1,194g	1,592g
2%peso PVA	0,597g	0,796g	1,194g	1,592g
H ₂ O	50ml	50ml	50ml	50ml

Primeiramente, as suspensões foram preparadas dissolvendo-se em um béquer o ligante poli-acetato de vinila 2% (% em peso) da massa de sólidos utilizada, em água destilada, sob velocidade constante em um agitador. A água foi aquecida até aproximadamente 85°C e então foi adicionado, sob agitação, pequenas quantidades do ligante de modo de garantir a completa dissolução. Para evitar a formação de bolhas e espumas foi adicionado algumas gotas de tensiol 86 de composição siliconada e então adicionou-se 2% do dispersante poli-metacrilato de amônia.

Posteriormente, foi adicionado o pó de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, e os reagentes foram misturados em meio aquoso em jarro de polipropileno contendo esferas de alumina como elementos de moagem e moídos durante 20 horas no moinho de bolas. Após as 20 horas de moagem, as soluções com as composições selecionadas (tabela 3), foram agitados mecanicamente durante 5 minutos antes das medidas de viscosidade.

Após a agitação, o fluído foi transferido a um recipiente próprio para o armazenamento da amostra durante as medições. No viscosímetro Bookfield, foram determinados valores de torque variando taxas de cisalhamento

3.6. Medidas de Viscosidade

Para determinar a viscosidade para as diferentes porcentagens em volume de sólido, foi utilizado um viscosímetro Bookfield, conectado a um computador utilizando o software Bookfield Rheocalc. As medidas de viscosidade foram realizadas no Laboratório de Vidros do Departamento de Engenharia de Materiais-USP (SMM/USP).

No viscosímetro rotativo Bookfield de cilindros coaxiais, um corpo cilíndrico interno gira imerso em um fluído, e mede o torque necessário para vencer a resistência viscosa do fluído devido ao cisalhamento provocado, ou seja, o princípio de operação é medir o torque provocado pelo movimento rotacional de um spindle (haste) imerso no fluído através de uma mola calibrada. O esquema de um viscosímetro Bookfield é ilustrado na figura 16.

Figura 16. Esquema de um viscosímetro rotativo Bookfield

Quanto maior a viscosidade, maior é a espessura do filme e se obtém um filme mais denso. Na verdade, quanto maior a viscosidade, menor a concentração de água na solução, e, portanto, mais densa será a microestrutura do filme.

3.7 Deposição dos filmes - “*Spin-coating*”

A técnica de revestimento de *spin-coating* é uma das técnicas mais comuns para a aplicação de filmes finos para substratos. A vantagem da técnica por centrifugação é a sua capacidade para produzir rápida e facilmente películas muito uniformes. Uma pequena quantidade da suspensão (material de revestimento) é aplicada no centro do substrato. O substrato é então girado a alta velocidade de modo a espalhar o material de revestimento por força centrífuga.

Após o ajuste das viscosidades, as suspensões foram depositadas sobre os eletrólitos. Foram utilizados valores de rotação de 1000 a 2000 rpm com tempo de 10 a 30 segundos.

O processo de deposição por *spin-coating*, como mostrado na figura 17, é dividido em quatro estágios:

- 1) O substrato é revestido na suspensão contendo as moléculas dissolvidas no solvente;
- 2) O substrato é girado a alta velocidade e a maior parte da suspensão é jogada para o lado de fora;
- 3) O fluxo de ar seca a maior parte do solvente deixando uma película plastificada;
- 4) Filme seco completamente deixando apenas as moléculas na superfície.

Figura 17. Exemplo da técnica de deposição spin-coating

Fonte: Ossila - [39]

Os ensaios de deposição foram realizados no aparelho modelo Spin Model WS-650SZ-6NPP/LITE no laboratório de Química Inorgânica e Materiais Híbridos do Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP.

3.8. Caracterização dos corpos de prova

Para a obtenção da fase β , os pós foram analisados por difração de raios X.

As amostras sinterizadas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: medida de densidade a verde e densidade do corpo sinterizado, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e medida de condutividade elétrica.

3.8.1. Medidas de densidade

3.8.1.1. Densidade a verde

A densidade das amostras a verde foi determinada a partir das dimensões geométricas (diâmetro e espessura) utilizando paquímetro digital (Montoyo) e pela determinação da massa utilizando uma balança analítica de precisão (Shimadzu AUX220),

A densidade geométrica é determinada segundo a equação:

$$\rho_{verde} = \frac{m_{verde}}{\left(\frac{\pi d_{verde}^2}{4}\right) h_{verde}} \times 1000 \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad \text{(Equação 11)}$$

Onde m_{verde} é expresso em gramas, enquanto d_{verde} e h_{verde} são o diâmetro e altura em milímetros.

3.8.1.2. Densidade Aparente

Os valores de densidade aparente das amostras sinterizadas foram determinados pelo método de imersão baseado no princípio de Archimedes. Seguindo o procedimento indicado pela norma ASTM C20-00 *“Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water”*.

As amostras foram mantidas imersas em água por 24h, medindo-se então sua massa imersa m_i , em seguida foram medidas as massas úmida m_u , e após a secagem em estufa, foram medidos suas massas secas, m_s . Calculou-se a densidade aparente do corpo, de acordo com a equação 12.

$$\rho_{aparente} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \left(\frac{g}{cm^3} \right) \quad \text{(Equação 12)}$$

Onde todas as massas estão expressas em gramas.

3.8.2. Difração de Raios-X

A identificação estrutural das fases presentes das amostras foi realizada por difratometria de raios-X das superfícies das amostras sinterizadas. As mesmas foram lixadas com lixa 320 para a remoção da camada de material amorfo eventualmente formada pela reação entre os componentes e a atmosfera e exsudado durante a sinterização.

Na análise feita no difratômetro de Raios-X (modelo MRD-XL marca Panalytical), utilizou-se uma radiação de Co K α (1.789Å), uma voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, com varredura de 5° a 90° do ângulo 2 θ , passo de 0,02°, em tempo de aquisição de 3s por passo.

Os picos de difração foram analisados utilizando o software Crystallographica Search-Match para identificar os picos das fases por comparação com as fichas JCPDS, sendo elas PDF-76-923, para a beta-alumina de sódio e PDF-81-1667, para alfa alumina.

A partir da intensidade dos picos da beta-alumina de sódio pode-se determinar um fator (β) que é equivalente a concentração da fase β -alumina. Assim como determinar a concentração da fase β'' -alumina. O fator β foi calculado segundo utilizando as equações 13, 14 e 15 [40].

$$f(\beta)1 - 2 = \frac{I\beta(32)}{I\beta(32) + 1,37.I\beta''(33,3)} \quad (\text{Equação 13})$$

$$f(\beta)1 - 4 = \frac{1,45.I\beta(32)}{1,45.I\beta(32) + I\beta''(44,5)} \quad (\text{Equação 14})$$

$$f(\beta)3 - 2 = \frac{1,14.I\beta(42,3)}{1,14.I\beta(42,3) + I\beta''(33,3)} \quad (\text{Equação 15})$$

Onde I é a intensidade do pico medido em centímetros

3.8.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para caracterização microestrutural e análise superficial das amostras sinterizadas. Para ensaio de MEV, foram preparadas amostras por lixamento e polimento para observação tanto da superfície polida como as superfícies de fratura. A superfície foi embutida em resina poliéster para polimento. Inicialmente foram utilizadas lixas de carbeto de silício (#320, #400 e #600) seguidas de polimento em uma politriz automática Buehler ® 1000 utilizando feltro e pasta de diamante com granulometria de $\frac{1}{4}$ μm .

As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura marca FEI modelo Inspect F50 no Laboratório de Microscopia SMM/USP.

Por meio da técnica de espectrometria de energia dispersiva (EDS), realizado por dispositivo integrado ao MEV, foi possível realizar o mapeamento químico da superfície da amostra analisada, determinando-se a distribuição dos elementos presentes.

3.8.4. Medidas de condutividade elétrica

As análises de espectroscopia de impedância (EI) foram realizadas em amostras no formato de pastilhas, entre duas placas de aço inox acoplada a amostra. A impedância foi medida com corrente alternada na faixa de frequência 10 MHz a 1 Hz, tensão de oscilação 500 mV utilizando um impedancímetro Solartron SI 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer, mostrado na figura 18. As medidas foram registradas pelo software SMarT e plotadas no software ZView para normalizar o diagrama de impedância.

Figura 18. Equipamento de espectroscopia de impedância acoplado com forno de aquecimento

Como espectro característico, foi observado a presença de um semicírculo como resposta elétrica da amostra e efeito de eletrodo. Conforme a temperatura aumenta durante a medida de impedância o gráfico de espectroscopia apresenta um comportamento totalmente diferente, não existindo a presença de semicírculos como pode ser observado na figura 19.

Figura 19. Espectro de impedância característico da beta-alumina de sódio (a) 25°C e (b) 120°C.

Os dados de resistência tratados no software Zview podem ser plotados na forma do logaritmo neperiano da resistência em função do inverso da temperatura absoluta para calcular os parâmetros da equação de Arrhenius (Equação 16). Assim pode-se calcular a energia de ativação (E_a) através do coeficiente angular da reta.

$$\text{Log } R = \text{Log } R_0 + \text{Log } e (E_a/K.T) \quad (\text{Equação 16})$$

R – Resistência total intragranular (Ω).

R_0 – Resistência inicial intragranular (Ω).

E_a – Energia de ativação (eV).

K – Constante de Boltzmann ($8,617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$).

T – Temperatura absoluta (K).

A partir dos valores obtidos de resistência foi possível calcular a condutividade elétrica (σ) da amostra utilizando a equação 17.

$$\sigma = \frac{L}{R.A} \quad (\text{Equação 17})$$

σ – Condutividade elétrica (S.cm^{-1})

R – Resistência (Ω).

L – Espessura da amostra (cm).

A – Área do eletrodo (cm^2).

Os ensaios de caracterização elétrica foram realizados no Laboratório de Caracterização Elétrica do Grupo de Pesquisa Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos – IFSC/USP.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados e análise dos ensaios realizados nas amostras selecionadas para o estudo. O capítulo está dividido em 5 seções.

- Síntese da fase β .
- Densificação, caracterização estrutural e microestrutural dos eletrólitos.
- Reologia das suspensões aquosas de β/β'' - Al_2O_3 .
- Conformação dos eletrólitos pela técnica “*spin-coating*”
- Caracterização elétrica das amostras por espectroscopia de impedância.

4.1. Síntese da fase β

Inicialmente foi realizada uma investigação sobre a influência da temperatura na síntese da β/β'' - Al_2O_3 . Foram realizados ensaios de difratometria de raios-X nos pós obtidos após moagem em meio alcóolico, previamente secos, granulados e calcinados em cinco temperaturas diferentes (1100-1500°C), durante 2 horas.

A figura 20 mostra os difratogramas de raios-X do pó de beta alumina de sódio calcinado em cinco temperaturas diferentes, por 2 horas. Os principais picos de β e β'' estão localizados no intervalo 2θ de 30° a 50°.

A identificação dos picos de beta-alumina de sódio (ficha JCPDS 76-923) foi realizada com auxílio do programa *Crystallographica Search-Match*. A partir da análise dos difratogramas, foi possível identificar, no intervalo 2θ de 10° a 80°, picos de α - Al_2O_3 (ficha JCPDS 81-1667) presentes na amostra. Analisando-se os difratogramas, pode-se observar uma variação muito pequena na intensidade dos picos, principalmente nos picos situados nos seguintes valores de 2θ : 33,3° para β'' -alumina e 25,7° α -alumina. Com o aumento da temperatura, ocorre uma pequena variação nas intensidades dos picos, sendo que, os mesmos são fundamentais na análise quantitativa de fases na beta alumina. A fonte de α - Al_2O_3 pode ser tanto a contaminação da amostra com o pó de queima a base de alumina como a α - Al_2O_3 livre presente na amostra, ou seja, que não foi transformada completamente em beta-alumina.

Figura 20. Difratogramas de pós de beta alumina de sódio em diversas temperaturas: a) 1500°C; b) 1400°C; c) 1300°C; d) 1200°C e e) 1100°C

Fonte: Autor

A partir da intensidade dos picos de β e β'' presentes no difratograma de raios-X, é possível calcular o teor das fases utilizando as equações 3, 4 e 5 apresentadas anteriormente. De acordo com os difratogramas no intervalo de 2θ , existem somente dois picos de β -alumina e dois de β'' -alumina que não se superpõem, situados nos seguintes valores para 2θ : 32° e 42,3° para β -alumina e 33,3° e 44,5° β'' -alumina (figura 21).

Figura 21. Picos de β -alumina e de β'' -alumina utilizados no cálculo do fator beta

Fonte: Autor

Com o intuito de se investigar a influencia da temperatura de síntese do pó de beta-alumina de sódio, os teores das fases presentes que calculados encontram-se apresentados na Tabela 4. O processo originou uma mistura de fases β / β'' como já era esperado, sendo que o teor da fase β'' foi majoritário apenas para as amostras 3, 4 e 5 calcinadas em 1300°C, 1400°C e 1500°C. Podemos observar que a 1100°C, já era notável a formação da fase pretendida e que o teor de fase β'' começa a subir em temperaturas acima de 1200°C. Alguns autores reportam que em temperaturas acima de 1200°C, a fase β'' torna-se majoritária [3].

Tabela 4. Teor de fases β / β'' e % perda de massa de Na_2O do pó de beta-alumina de sódio em função da temperatura de síntese.

	<i>Temperatura</i>	<i>% fase β</i>	<i>% fase β''</i>	<i>% Perda de Massa Na_2O</i>
Amostra 1	1100°C	50	47	4,058
Amostra 2	1200°C	50	50	4,063
Amostra 3	1300°C	41	59	4,080
Amostra 4	1400°C	36	64	4,111
Amostra 5	1500°C	38	62	4,125

Durante o processo, com o aquecimento em aproximadamente 400°C o carbonato de sódio presente na mistura foi decomposto liberando CO₂ e Na₂O que é incorporado na estrutura cristalina para formar as fases β e β'' . A perda de massa é mais evidente em temperaturas acima de 1200°C.

Por meio da análise quantitativa de fases na β/β'' -Al₂O₃, foi observado que com o aumento da temperatura (1100°C a 1500°C), havia um aumento da porcentagem da fase β'' e conseqüentemente um aumento da porcentagem de perda de massa de Na₂O e diminuição na porcentagem da fase β . Com isso então, o aumento e a diminuição do teor das fases presentes estão seriamente relacionados com a perda de massa de Na₂O devido a volatilização do sódio.

No estudo da temperatura de síntese da beta-alumina, ocorreu uma perda de sódio de aproximadamente 4,12% em massa durante a síntese do pó, podendo ser reduzida através do encapsulamento da amostra visando criar uma atmosfera de sódio durante a sinterização.

4.2. Análise de densificação, caracterização estrutural e microestrutural dos eletrólitos

Primeiramente, foi feita uma investigação sobre o efeito da temperatura e tempo de sinterização na densificação dos eletrólitos de β/β'' -Al₂O₃. Os corpos de prova foram obtidos por prensagem, utilizando o pó obtido por moagem dos óxidos. Foram estipulados então, cinco diferentes programas de sinterização:

- 1) 1500°C por 2 horas;
- 2) 1600°C por 2 horas;
- 3) 1550°C por 20 minutos;
- 4) 1550°C por 20 minutos e 1475°C por 2 horas;
- 5) 1600°C por 20 minutos e 1475°C por 2 horas;

Foram escolhidos esses programas de sinterização baseados na literatura

[3] e também de acordo com o diagrama de fases $\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - Al_2O_3 . Se a amostra for mantida em temperaturas elevadas, acima de 1600°C por muito tempo, ocorre um crescimento anormal de grãos e excessiva perda de sódio, fazendo-se necessária aplicação de um tratamento térmico a uma temperatura mais baixa para que ocorra a completa conversão da fase β .

A tabela 5 apresenta os valores de densidade da peça verde e após a sinterização dos corpos de prova na forma de peças cilíndricas com diâmetro de 6 mm. Todas as amostras apresentaram valores de densidade a verde em torno de 55%, foi mantido constante para as amostras utilizadas. A sinterização a 1500°C por 2 horas proporcionou densificação de $\approx 74\%$, enquanto que a 1600°C por 2 horas, densificação de $\approx 77\%$. O terceiro programa de sinterização de 1550°C por 20 minutos proporcionou uma densificação de cerca de 76%. O quarto programa de 1550°C por 20 minutos e 1475°C por 2 horas também proporcionou uma densificação de cerca de $\approx 76\%$. Já o quinto programa de sinterização de 1600°C por 20 minutos e 1475°C por 2 horas, foi o que promoveu a máxima densificação de $\approx 85\%$, mostrando ser assim, o mais adequado com relação à densificação.

Houve pouca variação da densidade relativa até 1550°C , tendo um aumento expressivo na sinterização em dois estágios onde foi utilizada uma temperatura maior de 1600°C por um curto espaço de tempo.

As densidades aparente dos corpos de prova na forma de peças cilíndricas sinterizados em 1600°C por 20 minutos seguido de tratamento térmico a 1475°C por 2 horas foi de $2,97 \text{ g/cm}^3$ correspondendo a $\approx 85\%$ de densificação. Os dados mostrados na tabela 5 retratam as densidades aparente das amostras sinterizadas com os diferentes programas de sinterização e a densidade relativa.

Tabela 5. Valores de densidade relativa antes e após sinterização da peça na forma de peças cilíndricas obtidas com o pó de beta-alumina de sódio sinterizadas a diferentes temperaturas e patamares.

Programas de sinterização	Densidade verde (%)	Densidade após sinterização (%)	Densidade aparente relativa (g/cm³)
1)1500°C por 2h	55	74	2,45 ± 0,01
2)1600°C por 2h	55	76	2,50 ± 0,01
3)1550°C por 20 minutos	55	76	2,61 ± 0,02
4)1550°C por 20 minutos e 1475°C por 2h	55	77	2,77 ± 0,02
5)1600°C por 20 minutos e 1475°C por 2h	55	85	2,97 ± 0,01

O programa de sinterização 5) 1600°C por 20 minutos e 1475°C por 2h apresentou-se como sendo o programa mais eficiente em relação aos outros programas testados. Sendo assim, o programa 5 foi o mais adequado, sendo utilizado para a sinterização dos eletrólitos obtidos com pós preparados por moagem seguida de prensagem isostática.

Nos estágios finais da sinterização, ocorre um rápido crescimento de grão. É interessante otimizar os ciclos de sinterização e as condições envolvidas durante a sinterização convencional para se obter êxito no desenvolvimento de corpos densos com uma microestrutura homogênea. Porém, como bastante conhecido, a beta-alumina de sódio apresenta baixa sinterabilidade, faz-se necessária a utilização de elevadas temperaturas e/ou técnicas especiais de sinterização para alcançar altas densidades.

As morfologias de todas as amostras foram observadas em MEV. Corroborando o fato de que as mesmas apresentaram baixas densidades relativas, as observações realizadas indicaram a presença de poros e que não ocorreu uma densificação significativa, de acordo com os valores das densidades aparente observadas. A seguir na figura 22, são mostrados as microestruturas obtidas por MEV das amostras polidas e atacadas termicamente, preparadas com o pó de beta-alumina de sódio obtido do processo mistura e moagem de óxidos.

Figura 22. Micrografias da superfície polida e atacada termicamente das amostras com diferentes programas de sinterização em: a) 1500°C por 2h, b) 1600°C por 2h, c) 1550°C por 20 minutos, d) 1550°C por 20 minutos e 1475°C por 2h e e) 1600°C por 20 minutos e 1475°C por 2h.

A fase $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta uma microestrutura duplex, formada por uma matriz de grãos finos, na qual estão inseridos grãos em forma de placas alongadas. Diversos autores reportaram a formação da microestrutura duplex (figura 23) após a sinterização convencional formada por grãos alongados dispersos em uma matriz de grãos finos ($<10\mu\text{m}$) [11,12].

Figura 23. Micrografias da superfície polida e atacada termicamente das amostras com diferentes programas de sinterização em: a) 1500°C por 2h, b) 1600°C por 2h, c) 1550°C por 20 minutos, d) 1550°C por 20 minutos e 1475°C por 2h e e) 1600°C por 20 minutos e 1475°C por 2h.

Os principais aspectos observados durante o processo de sinterização da $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ são:

1. Elevadas temperaturas de sinterização (acima de 1500°C) e/ou técnicas especiais de sinterização são necessárias para alcançar altas densidades.
2. Ocorreu formação de microestrutura duplex. Uma forma de se inibir o crescimento de grão é encurtar o tempo de patamar na temperatura de sinterização. A amostra é aquecida a uma alta temperatura, para atingir uma densidade intermediária e depois é resfriada e mantida a uma temperatura mais baixa até que se atinja a conversão das fases β em β'' como é no caso da sinterização em dois estágios.

Na figura, 24 podemos constatar a formação de grãos alongados dispersos em uma matriz de grãos finos da superfície polida e atacada termicamente das amostras com diferentes programas de sinterização. Nas imagens de MEV observaram-se algumas regiões nas amostras sinterizadas em um único estágio, com grande concentração de placas alongadas enquanto que ao longo da amostra observou-se aparentemente uma menor quantidade de placas alongadas comparadas com as amostras submetidas em dois estágios.

Figura 24. Micrografias da superfície polida e atacada termicamente das amostras com diferentes programas de sinterização em: a) 1500°C por 2h, b) 1600°C por 2h, c) 1550°C por 20 minutos, d) 1550°C por 20 minutos e 1475°C por 2h e e) 1600°C por 20 minutos e 1475°C por 2h.

A menor presença dos grãos alongados pode ter ocorrido devido a temperatura de sinterização das amostras dos programas 1 (figura 24.a)) e 3 (figura 24.c)) ser inferior a dos programas 2 (figura 24.b)), 4 (figura 24.d)) e 5 (figura 24.e)). Temperaturas de sinterização superiores parecem ter favorecido a presença de grãos alongados. Nas micrografias, é possível identificar a presença de poros

intergranulares, grãos finos e o tamanho de algumas placas alongadas com comprimentos inferiores a $5\mu\text{m}$.

As amostras sinterizadas em dois estágios, a 1600°C por 20 minutos seguida de tratamento térmico a 1475°C por 2 horas, apresentaram densificação maior, e grãos na forma de placas alongadas com tamanhos inferiores a $10\mu\text{m}$ e com poros intergranulares (figura 25).

Figura 25. Micrografias da superfície polida e atacada termicamente da amostra com programa de sinterização 5) 1600°C por 20 minutos e 1475°C por 2h.

Vale destacar que regiões que dispõem de uma grande concentração de grãos alongados podem apresentar regiões com alta concentração de tensões devido a dilatação térmica anisotrópica da fase, o que pode resultar em formação de trincas de natureza térmica. Por outro lado, a presença desses grãos alongados podem agir como tenacificadores, favorecendo o comportamento mecânico

Durante a análise das microestruturas por microscopia eletrônica de varredura, foram observados pequenos cristais na forma de fios e agulhas que se formaram na superfície da amostra. As figuras 26 e 27 ilustram este comportamento, sendo que esses se constituem em cristais de sódio que exsudaram da superfície da amostra.

Com isso, a amostra apresentou uma pequena mudança da sua microestrutura sugerindo modificação na composição do material de trabalho devido a volatilização do sódio que ocorre em temperaturas superiores a 885°C . Partículas no formato de agulha aparecem em algumas regiões da superfície dos eletrólitos. Uma análise qualitativa de EDS mostrou que essas partículas tem

composição rica em sódio, diferentemente das partículas menores que apresentam composição mais próxima da beta-alumina.

Figura 26. Micrografia da superfície polida e atacada termicamente da amostra com programa de sinterização 3 – 1550°C por 20 minutos

Figura 27. MEV da superfície polida e atacada termicamente da amostra com programa de sinterização 4 – 1550°C por 20 minutos e 1475°C por 2 horas.

Para investigar a distribuição dos elementos presentes na amostra, assim como sua composição química, foi realizado o mapeamento químico por EDS. Com intuito de se definir um grau de comparação, determinou-se então os espectros

das amostras utilizadas nos programas de sinterização 1, 2 e 5: o programa 1 a amostra foi sinterizada em 1500°C por 2h; o programa 2 a amostra foi sinterizada em 1600°C por 2h e no programa 5 a amostra sinterizou em 1600°C por 20 minutos seguida de um resfriamento até 1475°C por 2h.

As figuras a seguir apresentam a análise qualitativa por EDS obtidos para cada elemento investigado: O, Na, Mg e Al. A figura 28 ilustra os espectros para cada elemento investigado da amostra sinterizada através do programa de sinterização 1) 1500°C por 2h.

Figura 28. Espectros de massa para os elementos investigados da amostra sinterizada através do programa de sinterização 1) 1500 por 2h.

Observa-se uma grande variação nas quantidades de sódio. Na tabela 7, são apresentados, os elementos químicos presentes e a porcentagem em peso e atômica de cada elemento. Observa-se que a porcentagem em peso de sódio está muito abaixo da utilizada no processamento do pó de beta-alumina de sódio, evidenciando uma grande perda de massa de sódio durante o processo de sinterização.

Era esperada uma perda de massa de íons sódio de aproximadamente 4,12% como foi relatado anteriormente na seção da obtenção da fase β . A partir dos resultados obtidos, evidenciou-se uma perda ainda maior devido a fácil volatilização do sódio em altas temperaturas e a possível perda também durante a sinterização possivelmente devida a porosidade do cadinho de alumina utilizado no

acondicionamento da amostra (seção 3.4).

Tabela 7. Região analisada por microanálise, elementos químicos e a porcentagem de cada elemento da amostra sinterizada através do programa de sinterização 1) 1500 por 2h.

Elementos	% peso	% atômica
Na	2,19	1,94
Mg	0,77	0,65
Al	50,68	38,31
O	46,35	59,09

As figuras 29 e 30 mostram os espectros para cada elemento investigado da amostra sinterizada através dos programas de sinterização 2 e 5. Assim como a região analisada por microanálise para os elementos investigados mostrados nas tabelas 8 e 9.

Figura 29. Espectros de massa para os elementos investigados da amostra sinterizada através do programa de sinterização 2) 1600°C por 2h.

Na figura 29, verificou-se também, além da variação nas quantidades relativas do íon sódio, a presença do íon silício. Provavelmente o pó, foi contaminado durante o processo de moagem. Na tabela 9, podemos observar uma diminuição ainda maior na porcentagem em peso dos íons sódio. Isto se deve ao fato de que a temperatura utilizada de 1600°C, uma temperatura maior (1600°C ao

invés de 1500°C), constatou-se uma maior perda de massa de sódio durante o processo de sinterização em relação ao programa de sinterização 1) 1500°C por 2h.

Tabela 8. Região analisada por microanálise, elementos químicos e a porcentagem de cada elemento da amostra sinterizada através do programa de sinterização 2) 1600°C por 2h.

Elementos	% peso	% atômica
Na	1,12	1,00
Mg	0,65	0,54
Al	51,43	38,87
O	46,69	59,51

Na figura 30, observou também a presença de um contaminante através do íon silício. Como foi dito anteriormente, acreditamos que o pó foi contaminado durante o processamento. De acordo com a tabela 9, a região analisada por microanálise podemos notar um ligeiro aumento na porcentagem em peso dos íons sódio. Com o programa de sinterização 5 a amostra sinterizou em 1600°C por 20 minutos seguida de um resfriamento até 1475°C por 2h resultando em uma menor perda dos íons sódio em relação aos outros programas de sinterização estudados.

Figura 30. Espectros de massa para os elementos investigados da amostra sinterizada através do programa de sinterização 5) 1600°C por 20 minutos e 1475°C por 2h.

Tabela 9. Região analisada por microanálise, elementos químicos e a porcentagem de cada elemento da amostra sinterizada através do programa de sinterização 5) 1600°C por 20 minutos e 1475°C por 2h.

Elementos	% peso	% atômica
Na	2,21	1,95
Mg	0,51	0,44
Al	50,16	38,05
O	46,66	59,48

Através da microanálise podemos observar que, em todos os casos, foram detectados a formação da fase pretendida mesmo com uma perda de sódio considerável durante o processo de sinterização. Esperava-se que essa perda de íons sódio fosse maior em temperaturas acima de 1600°C onde ocorre a decomposição da fase β , podendo causar uma mudança de fase e levando à formação de outro produto.

4.3. Reologia das suspensões aquosas de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Como descrito anteriormente, os filmes de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram depositados no substrato pela técnica de *spin-coating*. Para otimização desse procedimento, fez-se, inicialmente um estudo sobre a influência do teor de sólidos sobre o comportamento reológico das suspensões aquosas de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$.

As suspensões concentradas de partículas cerâmicas coloidais são caracterizadas por um comportamento reológico pseudoplástico e por um determinado grau de tixotropia, como demonstrado pelos trabalhos de Lopes [42,43] e Chang [44] para suspensões de alumina. Assim, é fundamental que as propriedades reológicas, em específico a viscosidade, sejam conhecidas e controladas [41]. Um dos fatores que influenciam o comportamento reológico das suspensões é a concentração dos sólidos.

O estudo do comportamento reológico é feito através da avaliação das curvas de escoamento obtidas variando-se a taxa de deformação ou a tensão de cisalhamento durante um determinado período de tempo, mantendo-se a temperatura constante. No caso de uma suspensão tixotrópica, a curva relativa ao aumento da taxa de deformação não é coincidente com a curva de decréscimo na curva de escoamento, ou seja, as curvas de aumento e decréscimo da viscosidade não se coincidem.

Os ensaios de medidas de viscosidade nas suspensões aquosas de beta-alumina de sódio foram realizados variando-se a concentração de volume dos sólidos presentes nas suspensões em 15% $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20% $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, 30% $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 40% $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para servir como base de comparação, realizou-se inicialmente, um teste com uma suspensão aquosa de beta-alumina de sódio com 15% em volume de sólidos, cujo resultado pode ser visto na figura 31, onde é apresentado o comportamento da suspensão. Podemos observar o comportamento tixotrópico da suspensão.

Figura 31. Gráfico viscosidade em função da taxa de cisalhamento na suspensão aquosa de beta-alumina de sódio com 15% em volume de sólidos

Fonte: Autor

Os valores experimentais das suspensões são apresentados na figura 32, que mostra o comportamento da viscosidade da suspensão aquosa de beta-alumina de sódio, variando a porcentagem em volume de sólidos presentes com: 15, 20, 30 e 40% $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$.

De acordo com o que foi apresentado na figura 32 observamos uma diminuição da viscosidade das suspensões aquosas com o aumento da taxa de deformação. É notável o fato de que para pequenos valores de taxa de deformação, a viscosidade cai bruscamente nas suspensões com: 20, 30 e 40% $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ em volume de sólidos.

Figura 32. Viscosidade em função da taxa de deformação nas suspensões aquosa de beta-alumina de sódio com: 15, 20, 30 e 40% em volume de sólidos

Devido à polaridade, a viscosidade das suspensões é afetada principalmente pelo solvente e aditivos utilizados (dispersante, ligante, entre outros). A tensão superficial e os grupos funcionais das moléculas desempenham os papéis principais. Se o solvente (água) e o ligante (PVA) possuem os mesmos grupos funcionais, apresentam uma polaridade semelhante ou simplesmente formam uma ligação de hidrogênio entre as suas moléculas, o que promove a dissolução do ligante no solvente diminuindo assim a viscosidade do sistema.

Os pesquisadores Wen e Li [45] a fim de se determinar o teor ótimo de dispersante e ligante utilizados, fizeram experimentos variando de 0,025% a 4% (em peso) de aditivos em relação ao pó de beta-alumina de sódio empregado. No estudo, constataram que para impedir a aglomeração do pó a viscosidade mínima para uma proporção de 2% (em peso) de dispersante e ligante foi atingida. Foi demonstrado que um melhor grau de dispersão proporciona uma maior estabilidade da suspensão e uma menor viscosidade. Os pesquisadores observaram que, foi demonstrado um melhor grau de dispersão em aproximadamente 2% em peso (aditivos) em relação a massa de sólidos utilizada proporcionando uma estabilidade

na suspensão e uma menor viscosidade. Com isso, a viscosidade deve ser baixa para assegurar que a solução tenha uma fluidez favorável [41, 45].

As suspensões apresentaram uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de deformação, o que caracteriza o fenômeno de pseudoplasticidade. Esse comportamento é causado pelo alinhamento das moléculas do ligante (PVA) a uma taxa de deformação elevada. Embora suspensões com concentrações superiores apresentem viscosidade alta inicialmente, para baixas taxas de deformação há um decréscimo abrupto da viscosidade permanecendo invariável com o aumento da taxa de deformação.

Para investigar a influência da concentração de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ no comportamento reológico das suspensões, foram levantadas as curvas de fluxo com taxas de deformação crescentes para as soluções de diferentes concentrações de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os principais resultados foram apresentados na figura 33.

A partir dos resultados mostrados na figura 33, observa-se que a suspensão com 40%vol. $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou maior valor de tensão de cisalhamento em pequenas taxas de deformação do que as outras suspensões, e portanto sendo mais resistente ao escoamento.

Figura 33. Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação nas suspensões aquosa de beta-alumina de sódio com 20, 30 e 40% em volume de sólidos

Nas regiões com baixos gradientes de velocidades e de pequenas tensões de cisalhamento, há um comportamento diferenciado do restante da curva de escoamento da suspensão, apresentando valores de viscosidade elevados, que podem ser atribuídos ao rompimento das interações entre partículas e/ou um reordenamento da estrutura antes que esta possa fluir completamente [47]. Estas características revelam um comportamento elástico da suspensão (ruptura e reestruturação das ligações). É nesta região, que se torna mais evidentes as influências da concentração dos sólidos presentes na suspensão, mostrado na figura 34, onde são apresentadas as curvas de viscosidade em função da tensão de cisalhamento.

Figura 34. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento nas suspensões aquosa de beta-alumina de sódio com: 15, 20, 30 e 40% em volume de sólidos

A variável de maior relevância para o estudo sobre a constituição da suspensão é a magnitude da faixa de variação dos valores de tensão de cisalhamento onde ocorre a maior queda da viscosidade. Nesse trabalho observou-se que a viscosidade da suspensão de 40%vol. $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ é superior que as

demais suspensões. A região onde a taxa de variação da viscosidade é linear em relação à tensão de cisalhamento, é mais ampla para a suspensão com 40%vol. $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ em relação as demais suspensões.

A fase inicial do escoamento, sugere uma deformação elástica da suspensão com 40%vol. $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ maior do que a apresentada pelas outras suspensões. Esta característica elástica da suspensão é uma evidência da existência de uma rede estruturada de partículas, a qual está intimamente relacionada com a taxa de destruição/reconstrução das ligações de superfície entre as partículas presentes nas suspensões, dando origem ao comportamento exibido no intervalo da tensão de cisalhamento considerado.

Como observado na figura 34, suspensões com concentrações de sólidos superiores, caso das suspensões com 40%vol. $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 30%vol. $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, apresentam uma queda acentuada da viscosidade, enquanto que nas suspensões menos concentradas como no caso da suspensão com 20%vol. $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 15%vol. $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, a variação da viscosidade é menos abrupta.

As curvas de viscosidade em função da variação da rotação nas suspensões de beta-alumina de sódio foram analisadas, como podemos observar a partir da figura 35.

A viscosidade diminui com o aumento da velocidade de rotação (rpm), esse comportamento é consequência da presença de aglomerados das partículas que foram quebrados pelo aumento da taxa de deformação. Essas partículas tendem a se orientar numa mesma direção e, com isso, o menor valor de viscosidade e as curvas de ida e volta não se igualam como foi dito anteriormente na suspensão contendo 15% vol. de beta-alumina de sódio.

Figura 35. Viscosidade em função da velocidade de rotação nas suspensões aquosa de beta-alumina de sódio com 20, 30 e 40% em volume de sólidos.

De acordo com o que foi observado na figura 35, houve uma diminuição da viscosidade das suspensões aquosas com o aumento da rotação, uma vez que as partículas tendem a sedimentar.

Um dos fatores importantes para que a suspensão fique aderida no substrato e forme um filme homogêneo na conformação dos eletrólitos por *spin-coating* é o tempo de secagem. Suspensões com maiores concentrações de sólidos como é no caso da amostra 40%vol. β/β'' - Al_2O_3 requerem menos tempo de secagem para a adesão do filme e resulta em uma menor retração do que em suspensões com menores concentrações de sólidos. Quanto maior a concentração de sólidos maior é o número de partículas depositadas e consequentemente um menor volume de água.

4.4. Conformação dos eletrólitos pela técnica de deposição de filmes “*spin coating*”

A conformação do eletrólito cerâmico de beta-alumina de sódio neste trabalho ocorreu pela técnica de deposição de filmes por *spin-coating* efetuando-se

a conformação e sinterização das pastilhas. Posteriormente, foram realizados as deposições dos filmes também de beta-alumina de sódio variando a concentração dos sólidos em: 15, 20, 30 e 40% $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ em volume de sólidos pela técnica *spin-coating*.

Após investigar, temperatura de síntese do pó, temperaturas de sinterização assim como o acondicionamento das amostras, tentamos estabelecer as melhores condições de processamento.

Foi feita a deposição de filmes de beta-alumina de sódio por rotação ou *spin-coating* como é conhecida. O processo de deposição do filme é realizado por espalhamento centrifugal do soluto sobre o substrato. A deposição é feita em toda a superfície do substrato. O substrato é rotacionado em alta velocidade angular, fazendo com que o excesso de líquido flua radialmente para fora, devido à força centrífuga. O excesso de líquido flui para fora do substrato na forma de gotas, após este estágio, a fina camada que restou sobre o substrato se reduz ainda mais com a evaporação do solvente. A evaporação é tida como mecanismo primário de diminuição da espessura do filme. Com o intuito que o filme tenha uma boa adesão com o substrato, os eletrólitos após as deposições dos filmes foram calcinados a 600°C por 2h em atmosfera de ar para a adesão do filme

A tabela 10, apresenta os valores dos parâmetros utilizados nas deposições dos filmes por *spin-coating* nos eletrólitos de beta-alumina de sódio na forma de pastilhas, variando a concentração dos sólidos em volume: 15, 20, 30 e 40%

Tabela 10. Parâmetros de deposição dos filmes por spin-coating

Soluções	Variáveis		
	Volume (μl)	Velocidade de rotação (rpm)	Tempo (s)
15%vol. $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	120	1000	10
20%vol. $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	220	1400	20
30%vol. $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	320	2000	30
40%vol. $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	420	2000	30

No estudo da técnica de deposição por *spin-coating*, foram utilizados três valores diferentes de rotação e tempo e quatro valores diferentes de volume, á

medida que aumentamos a porcentagem em volume de concentração de sólidos os respectivos níveis das variáveis em questão vão aumentando.

Na figura 36, é mostrada a imagem do filme depositado obtido com menor rotação, volume e tempo que no caso é a amostra depositada com o filme com 15% em volume de sólidos.

Figura 36. Amostra com 15% em volume de sólidos.

Na figura 36, podemos verificar que: a) próximo a extremidade do eletrólito na forma de pastilha, ocorre o aparecimento de trincas; b) já próximo ao centro do eletrólito, o filme encontra-se disperso uniformemente. A presença de trincas no filme se dá no processo de secagem ao utilizar suspensões com baixa concentração de sólidos como é no caso do eletrólito com filme depositado em 15% em volume de sólidos.

O tempo de deposição influencia fortemente a uniformidade e a espessura do filme depositado. Com baixos valores de velocidade de rotação, impede-se que haja um maior espalhamento do filme, havendo um acúmulo de material no centro da amostra. Por outro lado, quando aumenta, há um maior escoamento da suspensão. Para valores de rotação maiores, não só a espessura do filme é menor como há também uma acumulação do mesmo na zona mais central da amostra.

Na figura 37 são apresentadas imagens feitas pelo microscópio óptico dos filmes depositados nas amostras com: 15, 20, 30 e 40% em volume de sólidos.

Figura 37. Imagens dos filmes depositados nos eletrólitos na forma de pastilhas em: a)15%, b)20%, c)30% e d)40% volume de sólidos

Através das figuras acima, podemos notar uma variação da cor do filme ao longo da amostra, e isto ocorre em praticamente todas as amostras obtidas por *spin-coating* [48]. O revestimento do filme pode apresentar uma menor espessura na zona central do eletrólito na forma de pastilha e nas direções laterais, há um aumento da espessura.

Com isso, com o aumento da porcentagem em volume da concentração dos sólidos presentes depositados nos eletrólitos, notamos uma pequena variação nas cores das imagens dos filmes mostrados anteriormente na figura 38. Tal informação pode estar correlacionada com a espessura dos filmes.

Na figura 38, pode-se observar a esquematização do perfil do revestimento realizado nas amostras na forma de pastilhas,

Figura 38. Perfil do revestimento obtido por *spin-coating*.

O perfil do revestimento ao longo da amostra na forma de pastilha se dá devido a força centrífuga presente na técnica, que induz as partículas a fluírem e serem depositadas radialmente concentrando uma maior espessura nas extremidades da amostra e não no centro (figura 38).

Como os filmes foram depositados variando a porcentagem em volume da concentração dos sólidos utilizados em: 15%, 20%, 30% e 40%. Observou-se que com o aumento da concentração de sólidos empregados na suspensão um maior volume é utilizado no ensaio, há um aumento no número de partículas depositadas e com isso aumenta-se a espessura dos filmes.

4.5. Caracterização Elétrica por Espectroscopia de Impedância

Com o objetivo de se avaliar o desempenho elétrico pela técnica espectroscopia de impedância correlacionando com a porosidade dos eletrólitos e com diferentes valores de concentração dos sólidos. Foram realizadas medidas de impedância da beta-alumina de sódio em uma amostra sem a deposição de filme em temperaturas variando entre 25°C (ambiente) até 250°C, e em amostras com a deposição de filmes com diferentes concentrações de sólidos em volume: 15%, 20%, 30% e 40% em temperaturas de 25°C (ambiente) até 175°C.

A partir dos resultados, foram obtidos os espectros de impedância na representação tipo Nyquist para as amostras selecionadas.

Os resultados da caracterização elétrica da cerâmica de beta-alumina de sódio sem a deposição de filmes foi medida entre 25 e 250°C, são apresentados na figura 39.

Figura 39. Espectros de impedância de amostras sem a deposição dos filmes em: a) 25°C, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C, e) 200°C e f) 250°C

Na figura 39, os espectros de impedância apresentaram o perfil característico de semicírculos somente em temperaturas entre (25 e 100°C). Acima desses valores, observa-se o início de um semicírculo seguido de uma inflexão da curva formando o que pode ser considerada a porção inicial de um grande semicírculo, ambos relativos à contribuição do contorno de grãos e à reações de eletrodo.

Na figura 40 está apresentado os circuitos equivalentes utilizados para realizar os ajustes dos dados referentes aos espectros de impedância obtidos na figura 39, 42 até 45.

Figura 40. Circuitos equivalentes utilizados para realizar os ajustes dos dados referentes aos espectros de impedância em: a) 25-50°C e b) 100-250°C (amostra sem filme) e 100-175°C (amostra 15%, 20%, 30% e 40% em volume de sólidos)

Fonte: Autor

Nos circuitos equivalentes cada elemento presente pode ser associado a uma característica do sistema. A resistência R1 representa a resistência intragranular do eletrólito sólido. Este valor é obtido pela intersecção da curva de impedância para altas frequências, assim como o elemento de fase constante CPE1 sendo associado a capacitância do grão.

O componente R2 representa também a resistência do grão. Este valor é obtido pela intersecção da curva de impedância para baixas frequências assim como o elemento de fase constante CPE2 sendo associado a capacitância do grão. A resistência R3 pode ser associada a uma resistência intergranular (contorno de grãos) e por último o elemento CPE3 pode ser associado a uma capacitância

formada nas interfaces dos grãos ou também associado a um elemento de difusão no sistema devido as reações de eletrodo, já que aparentemente os dois mecanismos competem entre si.

Os dados da figura 39 podem ser plotados na forma do logaritmo neperiano da resistência em função do inverso da temperatura absoluta para calcular os parâmetros da equação de Arrhenius (Equação 13). Assim pode-se calcular a energia de ativação (E_a) através do coeficiente angular da reta (figura 41).

Figura 41. Gráfico de $\log R$ vs $1/T$ para amostra de beta-alumina de sódio sem a deposição de filme.

A partir dos resultados de resistência obtidos nos ensaios de impedância, observou-se que a resistência associada a baixa frequência (R_1) é inferior em relação à resistência associada a altas frequências (R_2). Através dessa análise e corroborando com os resultados de difração de raios-X e valores de capacitância, foi possível identificar que o material em questão é composto por duas fases, a α - Al_2O_3 e a β - Al_2O_3 . Em ambas ocorreu condução no volume (grãos) como é confirmado pelos valores de capacitância que estão na ordem de grandeza entre 10^{-12} e 10^{-10}F , havendo uma condução maior na fase β (R_1) do que na fase α (R_2).

Na tabela 11 são apresentados os valores de resistência e capacitância da amostra sem a deposição de substrato em temperaturas de 25°C à 250°C .

Tabela 11. Valores de resistência e capacitância da amostra sem a deposição de substrato em temperaturas de 25°C à 250°C

Temperatura (°C)	R1 (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	CPE1 (F)	CPE2 (F)	CPE3 (F)
25	70573	902440	$7,643 \times 10^7$	$1,754 \times 10^{-11}$	$5,662 \times 10^{-11}$	$8,020 \times 10^{-10}$
50	784530	$1,352 \times 10^7$	$4,981 \times 10^7$	$7,633 \times 10^{-12}$	$5,336 \times 10^{-11}$	$6,755 \times 10^{-10}$
75	$2,12 \times 10^6$	$2,114 \times 10^7$	$2,688 \times 10^9$	$3,323 \times 10^{-11}$	$5,094 \times 10^{-11}$	$4,614 \times 10^{-11}$
100	$2,43 \times 10^6$	$2,111 \times 10^7$	$1,312 \times 10^9$	-	$5,218 \times 10^{-11}$	$4,045 \times 10^{-10}$
125	94314	$1,113 \times 10^7$	$2,439 \times 10^7$	-	$4,794 \times 10^{-11}$	$4,035 \times 10^{-10}$
150	13760	$6,455 \times 10^6$	$3,172 \times 10^7$	-	$4,685 \times 10^{-11}$	$3,691 \times 10^{-10}$
175	8086	$3,757 \times 10^6$	$1,711 \times 10^7$	-	$5,025 \times 10^{-11}$	$7,638 \times 10^{-10}$
200	4494	$1,879 \times 10^6$	$1,014 \times 10^7$	-	$4,998 \times 10^{-11}$	$1,733 \times 10^{-9}$
225	4751	781430	$5,819 \times 10^6$	-	$5,559 \times 10^{-11}$	$3,523 \times 10^{-9}$
250	3537	286360	$3,872 \times 10^6$	-	$6,087 \times 10^{-11}$	$5,993 \times 10^{-9}$

Com os dados dos gráficos da figura 39 foi possível determinar o valor da resistência intragranular a partir dos dados tratados no software Zview (seção 3.8.4) utilizando os circuitos apresentados na figura 40. A partir dos valores de R1 e R2 apresentados na tabela 11, podemos constatar que a porosidade influencia muito a condução elétrica. Quando elevamos a temperatura, a partir da ambiente (25°C até 100°C) verificamos um aumento da resistência elétrica, devido à umidade presente na porosidade, com ocorrência de condução protônica. A 100°C, ocorre evaporação da água e as amostras passam a exibir outro comportamento. A medida em que a temperatura aumenta, acima de 100°C, as amostras apresentam decréscimo da resistência elétrica.

Através dos dados plotados no gráfico $\log R$ vs $1/T$ (figura 40), foi possível determinar a energia de ativação associado aos mecanismos de condução presente através do coeficiente angular das retas R₁: Fase β e R₂: Fase α . A energia de ativação da beta-alumina calculada 0,402 eV está de acordo com os valores encontrados na literatura para a beta-alumina (0,2-0,4 eV) [11]. A energia de ativação da alfa-alumina calculada foi de 0,490eV.

A seguir, nas figuras 42 e 43, são apresentados os espectros de impedância das amostras com a deposição dos filmes variando a concentração em

volume dos sólidos presentes em: 15% e 20% β/β'' - Al_2O_3 em volume de sólidos.

Na figura 42, são apresentados os espectros de impedância da amostra com a deposição do filme com 15% em volume de sólidos. Observou-se, a temperatura ambiente (25°C), que a porção de um semicírculo formado mas não fechado em altas frequências com valor real de impedância (Z') em aproximadamente $5 \times 10^6 \Omega$ e em baixas frequências o início da formação de um outro semicírculo em $1 \times 10^7 \Omega$. Em 50°C , foi observado a formação do início de um grande semicírculo, mas não fechado com valor de Z' de $2 \times 10^8 \Omega$. Nas demais temperaturas de: 100°C , 125°C , 150°C e 175°C percebemos um semicírculo formado mas não fechado em altas frequências com valores de Z' : $2,75 \times 10^7 \Omega$; $2,5 \times 10^7 \Omega$; $2 \times 10^7 \Omega$ e $1 \times 10^7 \Omega$ e em baixas frequências a porção final do semicírculo inicia com a formação de uma reta e não de outro semicírculo em Z' : $7,5 \times 10^7 \Omega$; $6 \times 10^7 \Omega$; $5 \times 10^7 \Omega$ e $3 \times 10^7 \Omega$.

Já na figura 43, que apresenta os espectros de impedância da amostra com a deposição do filme com 20% em volume de sólidos. Em temperatura ambiente (25°C), foi observado o início de um semicírculo seguido de uma inflexão da curva em baixas frequências com valor aproximado de Z' de $5,5 \times 10^7 \Omega$, e o que pode ser considerado a porção inicial de outro semicírculo em $1 \times 10^8 \Omega$. Nas demais temperaturas acima de 50°C nas regiões de altas frequências é notável a formação do início de um pequeno semicírculo não muito visível e em baixas frequências a porção inicial de um segundo semicírculo em: 50°C , 100°C , 125°C e 150°C a partir dos valores de Z' em: $1,3 \times 10^9 \Omega$; $7,5 \times 10^8 \Omega$; $5 \times 10^8 \Omega$ e $4 \times 10^8 \Omega$ respectivamente e o início da formação de uma reta em 175°C com final em Z' de $2 \times 10^8 \Omega$.

A partir dos espectros de impedância apresentados nas figuras 42 e 43 entendeu-se que os valores reais de impedância tendem a subir da temperatura ambiente até 100°C . Em temperaturas superiores esse valor diminui. Com o aumento da concentração de sólidos de 15% em 20% em volume, é evidenciado um aumento no valor de resistência da parte real da impedância.

Figura 42. Espectros de impedância da amostra com a deposição do filme com 15%vol. em: a) 25°C, b) 50°C, c) 100°C, d) 125°C, e) 150°C e f) 175°C.

Figura 43. Espectros de impedância da amostra com a deposição do filme com 20%vol. em: a)25°C, b)50°C, c)100°C, d)125°C, e)150°C e f)175°C.

A seguir, nas figuras 44 e 45, são apresentados os espectros de impedância das amostras com a deposição dos filmes variando a concentração em volume dos sólidos presentes em: 30% e 40% β/β'' - Al_2O_3 em volume de sólidos.

Os espectros de impedância da amostra com a deposição do filme com 30% em volume de sólidos foram apresentados na figura 44. Em 25°C observa-se a formação de um semicírculo em aproximadamente $5 \times 10^6 \Omega$ seguido da formação inicial de outro semicírculo em baixas frequências em $1,2 \times 10^7 \Omega$. Em 50°C foi observado a formação do início de um grande semicírculo, mas não fechado com valor de Z' de $4,5 \times 10^8 \Omega$. Nas temperaturas de 100°C e 125°C percebemos um semicírculo formado mas não fechado em altas frequências com valores de Z' de $5 \times 10^7 \Omega$ e $3 \times 10^7 \Omega$, seguido de uma inflexão da curva em baixas frequências o que pode ser considerado a porção inicial de outro semicírculo em $1,3 \times 10^8 \Omega$ e $1 \times 10^8 \Omega$ e o início da formação de uma reta em 150°C e 175°C que acontece em valores $7 \times 10^7 \Omega$ e $3,5 \times 10^7 \Omega$ aproximadamente.

Na figura 45, os espectros de impedância da amostra com a deposição do filme com 40% em volume de sólidos foram apresentados. Em 25°C observa-se a formação de um semicírculo fechado em $7,5 \times 10^5 \Omega$ seguido já da formação de outro semicírculo em baixas frequências com valor de Z' em $1,7 \times 10^6 \Omega$. Em 50°C foi observado em altas frequências o início de um semicírculo em $1,5 \times 10^8 \Omega$ seguido de uma inflexão da curva em baixas frequências em $2 \times 10^8 \Omega$ o que pode ser considerado a porção inicial de outro semicírculo e também o início da formação de uma reta em: 100°C, 125°C, 150°C e 175°C com valores de Z' em: $1,3 \times 10^8 \Omega$; $1,9 \times 10^7 \Omega$; $6 \times 10^7 \Omega$ e $3 \times 10^7 \Omega$.

A partir dos espectros de impedância apresentados nas figuras 44 e 45 entendeu-se que os valores reais de impedância tendem a subir da temperatura ambiente até 100°C. Em temperaturas superiores esse valor diminui, assim, como foi explicado para as figuras 42 e 43. Com o aumento da concentração de sólidos de 30% em 40% em volume é evidenciado uma diminuição no valor de resistência da parte real da impedância.

Figura 44. Espectros de impedância da amostra com a deposição do filme com 30%vol. em: a) 25°C, b) 50°C, c) 100°C, d) 125°C, e) 150°C e f) 175°C.

Figura 45. Espectros de impedância da amostra com a deposição do filme com 40%vol. em: a)25°C, b)50°C, c)100°C, d)125°C, e)150°C e f)175°C.

Os espectros de impedância obtidos para a beta-alumina variando-se a concentração em volume de sólidos, apresentaram o perfil característico de semicírculos somente em temperaturas baixas, como descrito anteriormente (figura 40) da amostra sem a deposição de filme. Com o aumento da temperatura, o perfil característico de semi-círculos gera uma abertura sofrendo um efeito de indutância. Isso acontece quando a amostra é muito condutora e a resistência associada à reação de eletrodo e aos contornos de grão é muitas vezes maior que a resistência associada aos grãos das respectivas fases.

Através dos resultados dos espectros de impedância apresentados nas figuras 39, 42 a 45 foi possível determinar o valor da resistência intragranular com auxílio do software Zview (seção 3.8.4) utilizando os circuitos mencionados na figura 45. Os valores de resistência (R) foram obtidos para calcular a condutividade (σ) da amostra (ver equação 14).

Os valores de condutividade das amostras variando a concentração em volume de sólidos foram apresentados na tabela 12.

Tabela 12. Valores de condutividade das amostras com: 15, 20, 30 e 40% em volume de sólidos, nas seguintes temperaturas: 25, 50, 100, 125, 150 e 175°C

Temperatura (°C)	Condutividade (S.cm ⁻¹)			
	Amostra 15%	Amostra 20%	Amostra 30%	Amostra 40%
25	2,012x10 ⁻⁵	9,031x10 ⁻⁵	1,26x10 ⁻⁵	1,86x10 ⁻⁵
50	2,023x10 ⁻⁵	2,011x10 ⁻⁴	1,30x10 ⁻⁵	7,78x10 ⁻⁴
100	2,616x10 ⁻⁵	3,44x10 ⁻⁴	2,36x10 ⁻⁵	3,04x10 ⁻⁴
125	2,125x10 ⁻³	5,133x10 ⁻⁴	6,43x10 ⁻⁴	4,70x10 ⁻⁴
150	1,520x10 ⁻⁴	6,253x10 ⁻⁴	2,29x10 ⁻³	6,17x10 ⁻³
175	2,347x10 ⁻⁴	1,018x10 ⁻³	2,67x10 ⁻³	6,40x10 ⁻³

Como esperado, a resistividade da amostra diminui com a temperatura, ou seja, aumenta sua condutividade. Devido a porosidade e a umidade presente nela, a resistência do eletrólito aumenta algumas vezes em temperaturas até 100°C onde a condução protônica é predominante. Acima dessa temperatura, a resistência volta a diminuir.

Em temperaturas acima de 100°C, a resistência da cerâmica diminui, este

fato se deve ao aumento do número de defeitos na amostra, gerados pelo fenômeno de agitação térmica devido ao aumento da temperatura.

Segundo Youngblood et al, a condutividade da beta-alumina seria de $0,22-1,0 \text{ S.cm}^{-1}$ a 300°C [12]. Wang encontrou a condutividade elétrica no valor de $1,085 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a 300°C [50] inferior ao valor encontrado nesta dissertação, cuja condutividade para a amostra de beta-alumina sem substrato a 250°C foi de $4,7 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Como a beta-alumina é um material anisotrópico, suas propriedades elétricas e mecânicas dependem da orientação dos grãos. Os valores de condutividade elétrica obtidos foram próximos aos da literatura. Os resultados inferiores de condutividade elétrica podem ser resultantes da porosidade, orientação aleatória dos grãos e a formação de uma mistura de fases.

Na figura 46, é apresentado os gráficos de Condutividade (S.cm^{-1}) vs Temperatura ($^\circ\text{C}$) das amostras variando a concentração dos sólidos presentes.

Figura 46. Gráfico da condutividade em função da temperatura das amostras de beta-alumina de sódio variando a concentração dos sólidos.

É notável o fato de que os valores de concentração de sólidos presente nos filmes dos eletrólitos influenciam o comportamento da condutividade. Em

temperaturas acima de 100°C, o aumento da condutividade é mais evidente devido a diminuição da resistência com o aumento da temperatura. Podemos concluir que, com o aumento da concentração dos sólidos ocorre um aumento da condutividade.

A partir dos valores das resistências foi possível determinar a energia de ativação das amostras com: 15, 20, 30 e 40% vol. de substrato. A energia de ativação, é a energia necessária para o transporte da espécie condutora no material. A energia de ativação foi obtida a partir de um gráfico regido por uma equação adaptada do tipo Arrhenius (equação 13).

O gráfico é construído a partir do logaritmo neperiano da resistência intragranular em função do inverso da temperatura absoluta. Na figura 47 está apresentado os gráficos das amostras com: 15, 20, 30 e 40% em volume de substrato.

Figura 47. Gráfico do logaritmo neperiano da resistência em função do inverso da temperatura absoluta das amostras de beta-alumina, com: a) 15%vol; b) 20%vol.; c) 30%vol. e d)40%vol.

A partir do coeficiente angular da reta, ou seja, da inclinação da reta, foi possível obter os valores de energia de ativação. Para as amostras estudadas de beta-alumina de sódio variando a concentração de sólidos em: 15%vol., 20%vol., 30%vol. e 40%vol os valores de energia de ativação encontrados foram: 0,45 eV, 0,25 eV, 0,48 eV e 0,18 eV.

5. CONCLUSÕES

As amostras de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram sintetizadas por reação no estado sólido, ocorrendo a formação da fase pretendida em temperaturas superiores a 1100°C . Os teores relativos das fases $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrou-se dependente da temperatura. Pós calcinados em temperaturas mais elevadas sofrem volatilização do sódio de até 4,12%, sendo o teor máximo obtido da fase β'' durante o processo foi de 64%.

Amostras sinterizadas em dois estágios, a 1600°C por 20 minutos seguida de tratamento térmico a 1475°C por 2 horas, apresentaram densificação maior, e grãos na forma de placas alongadas com tamanhos inferiores a $10\ \mu\text{m}$ e com poros intergranulares. A evolução da microestrutura apresentou crescimento de grãos formando uma microestrutura duplex com grãos na forma de placas alongadas distribuídas em uma matriz de grãos finos.

As suspensões aquosas de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram alteração do comportamento reológico em função da concentração em volume de sólidos dos seus substratos. A análise da suspensão de $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 15% em volume de sólidos evidenciou um comportamento reológico caracterizado por um comportamento de tixotropia e baixa tensão de escoamento. Por outro lado suspensões com: 20, 30 e 40% em volume de sólidos evidenciou um comportamento reológico pseudoplástico e altos valores de tensão de escoamento.

Embora suspensões com concentrações superiores apresentam viscosidade alta inicialmente, para baixas taxas de deformação há um decréscimo abrupto da viscosidade permanecendo invariável com o aumento da taxa de deformação.

Suspensões com maiores concentrações de sólidos, 40% volume $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ requerem menores tempos de secagem para a adesão do filme e resulta em uma menor retração do que em suspensões com menores concentrações de sólidos.

A técnica de espectroscopia de impedância identificou um comportamento associado a presença de 2 fases, com valores de resistência distintos, associados as fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocorrendo condução no volume (grãos) através dos valores de capacitância. Assim, sugere-se que essa técnica pode ser utilizada para a identificação dessas fases da alumina.

A influencia da porosidade nos eletrólitos na condução elétrica é evidenciada por um mecanismo de condução protônico com aumento da resistência elétrica até 100°C. Em temperaturas superiores a resistência elétrica diminui devido a umidade que já não se faz presente na porosidade.

A concentração dos sólidos presentes nos filmes dos eletrólitos influenciam o comportamento da condutividade iônica. Podemos concluir que, com o aumento da concentração dos sólidos ocorre um aumento da condutividade. As amostras que apresentaram maior condutividade foram as que não continham a deposição do substrato apresentando um valor de condutividade elétrica a 250°C de $4,7 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ que está próximo da literatura.

6-REFERÊNCIAS.

- 1- SLATER, M.D., KIM, D., LEE, E., JOHNSON, C. S. Sodium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Materials.* 23, p. 947-958, 2013.

- 2- ELLIS, B. L, NAZAR, L.F. Sodium And Sodium-ion energy storage batteries *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* V.16 p.168, 2012.

- 3- LU, X., XIA, G., LEMMON J.P., YANG, Z. Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives. *J. Power Sources* vol. 195, p.2431, 2010.

- 4- VAN ZYL, A. Review of the zebra battery system development. *Solid State Ionics*, vol. 86–88, Part 2, pp. 883-889, 1996.

- 5- GIRIJA, T.C. VIRKAR, A.V. Low temperature electrochemical cells with sodium beta-alumina solid electrolyte (BASE). *J. Power Sources* vol.180 p.653, 2008.

- 6- NEWMAN, J.S., TOBIAS, C.W. Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes *J. Electrochem. Soc.* Vol.109, p.1183-1191, 1962.

- 7- EULER, J. and NONNENMACHER, W. *Eletrochim Acta*, 2, pp268, 1960.

- 8- KENNEDY, J. H., GELLER, S., The β -aluminas, in *Solid Electrolytes*. vol. 21, ed: Springer Berlin Heidelberg, p105-141, 1977.

- 9- YAMAGUCHI, G., SUZUKI, K. On the structures of alkali polyaluminates *Bull. Chem. Soc. Japan* vol.41, p.93-99, 1968.

- 10- BETTMAN, M., PETERS, C.R. The Crystal structure of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ with reference to $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. *J. Phys. Chem.* Vol.73, n°6, p.1774-1780, 1968.

- 11- VIRKAR, A.V., MILLER, G.R., GORDON, R.S. Resistivity-Microstructure relations in Lithia-stabilized polycrystalline β'' -alumina J. Am. Ceram. Soc. Vol.61, p250-252, 1978.
- 12- YOUNGBLOOD, G.E., MILLER G.R., GORDON, R.S. Relative effects of phase conversion and grain size on sodium ion conduction in polycrystalline, lithia-stabilized β -alumina. J. Am. Ceram. Soc. Vol.61, p.86-87, 1978.
- 13- SUDWORTH, J.L, TILLEY, A.R. The Sodium Sulphur Battery, Chapman & Hall, London. P.337, 1985.
- 14- SUBASRI, R., MATHEWS, T., SREEDHARAN, O. M., RAGHUNATHAN, V. S. Microwave processing of sodium beta alumina. Solid State Ionics, vol. 158, pp. 199-204, 2003.
- 15- MALI, A., PETRIC, A. Synthesis of sodium β'' -alumina powder by sol-gel combustion. Journal of the European Ceramic Society, vol. 32, pp. 1229-1234, 2012.
- 16- SARTORI, S., MARTUCCI, A., MUFFATO, A., GUGLIELMI, M. Sol-gel synthesis of Na⁺ powders Ceramic Society, vol. 24, pp. 911-914, 2004. β -Al₂O₃. Journal of the European.
- 17- DÉPORTES, C., DUCLOT, M., FABRY, P. et.al. Électrochimie des solides. 1^o ed. Grenoble (FR): Presses Universitaires de Grenoble, 1994.
- 18- WOLF, D. "On the mechanism of diffusion in sodium beta alumina" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 40, pp. 757-773, 1979.

- 19- ENGSTROM, H., BATES, J. B., BRUNDAGE, W. E., and WANG, J. C. Ionic conductivity of sodium β'' -alumina. Solid State Ionics, vol. 2, pp. 265-276, 1981.
- 20- BATES, J. B., ENGSTROM, H., WANG, J. C., LARSON, B. C., DUDNEY, N. J., and BRUNDAGE, W. E. Composition, ion-ion correlations and conductivity of beta''-alumina. Solid State Ionics, vol. 5, pp. 159-162, 1981.
- 21- STEVENS, R. and BINNER, J. G. P. Structure, properties and production of β -alumina. Journal of Materials Science, vol. 19, pp. 695-715, 1984.
- 22- OSHIMA, T., KAJITA, M., and OKUNO, A. Development of Sodium-Sulfur Batteries. International Journal of Applied Ceramic Technology, vol. 1, pp. 269-276, 2004.
- 23- DE VRIES, R. C. and ROTH, W. L. "Critical Evaluation of the Literature Data on Beta Alumina and Related Phases: I, Phase Equilibria and Characterization of Beta Alumina Phases" Journal of the American Ceramic Society, vol. 52, pp. 364-369, 1969.
- 24- LE CARS, Y., THERY, J., and COLLONGUES, R. C.R. Academic Science Paris, vol. 274, 1972.
- 25- DUNKAN, G.K. and WEST, A.R. The Stoichiometry of β'' -alumina phase diagram studies in the system $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3$. Solid state ionics. pp 338-343, 1983.
- 26- LIU, M., LYNCH, M.E., BLINN, K., ALAMGIR, F.M., CHOI, Y., Mater Today pp534, 2011.

- 27- FAN, B., YAN, J., SHI, W. J. European Ceramic Society, vol 30, pp1803, 2010,
- 28- SCHWARTZ, M. Emerging Engineering Materials: Design, Processes, Application. Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 1996.
- 29- MIYAMOTO, Y., KAYSSER, W.A., RABIN, B.H., KAWASAKI, A.; FORD, R.G., Functionally Graded Materials: Design, Processing and Applications. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- 30- DIAS, C. Fibrocimentos com gradação funcional. 2011. 173p. Tese (doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP. 2011.
- 31- NEUBRAND, A.; RODEL, J. Gradient Material: An Overview of a Novel Concept. Z. Metallkd, v.88, n.5, p.358-371, 1997.
- 32- SEPÚLVEDA, P., PANDOLFELLI, V.C., ROGERO, S.O., HIGA, O. Z., BRESSIANI, J.C. Hidroxiapatita porosa produzida através do gelcasting de espumas visando aplicações biomédicas. Cerâmica v.45 n.296, nov/dec. 1999.
- 33- ORTEGA, F.S.; INOSTROZA, P.A.S., PANDOLFELLI, V.C. Avaliação de sistemas gelificantes para a produção de cerâmicas porosas através da técnica gelcasting de espumas. Cerâmica, v.46, n.300 p.225. 2000.

- 34- BAUERLE, J.E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, v.30, p.2657-2670, 1969.
- 35- CHINAGLIA, D.L.; GOZZI, G.; ALFARO, R.A.M. et al. Espectroscopia de Impedância no laboratório de ensino. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v.30, p.4504.1-4504.9, 2008
- 36- HAMMOU, A.; GEORGES, S. *Électrochimie des solides – exercices corrigés avec rappels de cours*. 1^o ed. France: EDP Sciences, 2011.
- 37- HASEGAWA, H.L. Desenvolvimento de sensor baseado em eletrólito sólido de β -alumina para monitoramento de enxofre na indústria siderúrgica. 2007. 73 f. (Doutorado em Ciências). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
- 38- FONSECA, F.C. Relação microestrutura – propriedades elétricas de compósitos cerâmicos á base de zircônia. 2001. 167 f. Tese (Doutorado em ciências). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 39- Ossila enabling Materials Science, Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques - Ossila. Disponível em: <<https://www.ossila.com/pages/spin-coating>>. Acesso em 8 de janeiro de 2017.
- 40- PEKARSKY, A. and NICHOLSON, P. S. "The relative stability of spray-frozen/freeze-dried β -Al₂O₃ powders" *Materials Research Bulletin*, vol.15, pp. 1517-1524, 1980.

- 41- PILEGGI, R.G; STUDART, A.R.; PANDOLFELLI, V.C. Um modelo para previsão da viscosidade mínima de suspensões cerâmicas. *Cerâmica*, v46, p160-165, 1999.
- 42- LOPES, R.P.A., Cerâmicos refractários porosos para aplicação em queimadores de gás natural, Dissertação de mestrado, Universidade de Aveiro, 1993.
- 43- LOPES, R.A., SEGADÃES, A.M., Effect of the green body processing history on the properties of very porous ceramics, Third Euro-Ceramics, Proceedings ECerS'93, vol.1, p. 570-584, Processing of ceramics, Ed. Durán, P., Fernandez, J.F., Faenza Editrice Iberica, Madrid, 1993.
- 44- CHANG, J.C., LANGE, F.F., PEARSON, D.S., Viscosity and yield stress of alumina slurries containing large concentrations of electrolyte, *J.Am.Ceram.Soc.*, v.77, n.1, p.19-26, 1994.
- 45- WEN, Z.; LI, N.; LIU, Y.; XU, X.; LIN, J.; GU, Z. Preparation of Na-beta-alumina film by tape casting process. *Journal of the European Ceramic Society*, v.29, p.3031-3037, 2009.
- 46- Instituto Gauss de Matemática. Aplicações de Números Complexos na Engenharia Elétrica – Fasores e Impedância. 2009. Disponível em http://www.igm.mat.br/aplicativos/index.php?option=com_content&view=article&id=130%3Aaplicacoesee&catid=38%3Aconteudosfvc&Itemid=11. Acesso em: abril 2017.

- 47- CRUZ, R.C.D., Comportamento Reológico de Suspensões de Misturas de pós ceramicos, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1996.
- 48- VITORINO, A.R.A.M., Estudo de técnicas de deposição de filmes finos poliméricos a base de silanos, Dissertação de mestrado, Universidade Nova de Lisboa - Portugal, 2011.
- 49- VIRKAR, A.V., MILLER, G.R., GORDON, R.S. Resistivity-Microstructure realtions in Lithia-stabilized polycrystalline β'' -alumina J. Am. Ceram. Soc. Vol.61, p250-252, 1978.
- 50- WANG, J., JIANG, X. P., WEI, X.L., YANG, H., and SHEN, X.D. Synthesis of Na- β'' -Al₂O₃ electrolytes by microwave sintering precursors derived from the sol-gel method'' Journal of Alloys and Compounds, vol.497, pp. 295-299, 210.