LORENA BATISTA CALIMAN

SINTERIZAÇÃO *FLASH* DO CONDUTOR CATIÔNICO BETA-
ALUMINA SINTETIZADA PELO MÉTODO DOS PRECURSORES
POLIMÉRICOS

São Paulo
2015

Lorena Batista Caliman

SINTERIZAÇÃO *FLASH* DO
CONDUTOR CATIÔNICO BETA-
ALUMINA SINTETIZADA PELO
MÉTODO DOS PRECURSORES
POLIMÉRICOS

Tese Apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo como requisito
para a obtenção do Título de Doutor em
Ciências com Ênfase em Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Programa de Pós-Graduação do
Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais da Escola Politécnica da
USP

Área: Materiais Cerâmicos
Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

SÃO PAULO
2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Caliman, Lorena Batista

SINTERIZAÇÃO FLASH DO CONDUTOR CATIÔNICO BETA-ALUMINA
SINTETIZADA PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS / L. B.

Caliman -- versão corr. -- São Paulo, 2015.

137 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.sinterização flash 2.beta-alumina 3.condutor catiônico 4.reação de eletrodo
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

*Dedicado aos meus maiores mestres:
Delza Batista Caliman e José Antônio Caliman*

AGRADECIMENTOS

Agradeço o Prof. Dr. Douglas Gouvêa pelos ensinamentos, orientação e confiança ao longo dos anos de desenvolvimento deste trabalho. Agradeço-o também por sempre ter me incentivado a fazer o estágio de doutorado sanduíche, que contribuiu grandemente para esse trabalho e para a minha vida.

Agradeço o Dr. Marlu César Steil por me receber em seu laboratório e me ensinar tudo o que sei sobre a sinterização flash e caracterização elétrica de cerâmicas.

Agradeço Priscillia Soudant, engenheira responsável pela montagem experimental de sinterização flash e a Emmanuelle Bichaud, doutoranda do LEPMI, por sempre atenderem meus chamados desesperados por ajuda. Merci!

Agradeço a Dra. Shayenne Diniz da Nóbrega a formação teórica e experimental em caracterização elétrica de materiais e células SOFC.

Agradeço a todos os professores, técnicos e funcionários da USP e do LEPMI pelas análises realizadas, ajuda na confecção e manutenção de montagens experimentais e pelo conhecimento transmitido.

Agradeço a Suellen, secretária da coordenação de pós-graduação, por sempre me atender com um sorriso no rosto, muita paciência e por fazer o máximo possível, mesmo quando eu pedia o impossível.

Agradeço a agência de fomento CAPES pelas bolsas de doutorado e de doutorado sanduíche a mim concedidas, bem como verba para participação de congressos e eventos.

Por fim e não menos importante, agradeço aos meus familiares, amigos e colegas de trabalho, estudos e pesquisas toda a ajuda e motivação no âmbito pessoal e profissional.

"Science cannot solve the ultimate mystery of nature. And that is because, in the last analysis, we ourselves are part of nature and therefore part of the mystery that we are trying to solve."

Max Planck

RESUMO

A beta-alumina de sódio é uma cerâmica condutora de íons Na^+ utilizada como eletrólito sólido em baterias de sódio para armazenamento de energias intermitentes como energia solar e eólica. Devido ao alto teor de sódio, esse material é instável a altas temperaturas, podendo sofrer variações de composição durante a etapa de sinterização convencional que utiliza altas temperaturas por longos períodos de tempo. A sinterização *flash* é uma técnica de sinterização ativada por corrente elétrica que proporciona a densificação de compactos cerâmicos em poucos segundos, a temperaturas notavelmente mais baixas que as convencionais. Uma vez obrigatória a passagem de corrente elétrica através da amostra, a sinterização *flash* de qualquer material condutor parece bastante razoável. Não obstante, até o presente momento a maioria dos trabalhos publicados sobre o assunto aborda apenas condutores de vacância de oxigênio ou semicondutores, materiais compatíveis com eletrodos de platina (Pt). Nesse trabalho a sinterização *flash* de um condutor catiônico foi estudada utilizando-se a beta-alumina como material modelo. A beta-alumina foi sintetizada pelo método dos precursores poliméricos, caracterizada e então submetida à sinterização *flash*. O material de eletrodo padrão (platina) provou ser um eletrodo bloqueador em contato com a beta-alumina. O sucesso da sinterização *flash* foi determinado pela troca do material de eletrodo por prata (Ag), o que possibilitou uma reação eletroquímica reversível nas interfaces eletrodo-cerâmica e possibilitou a obtenção de um material densificado com morfologia e composição química homogêneas. Devido à metaestabilidade da beta-alumina, a atmosfera dos experimentos precisou ser alterada para manter a integridade desse material rico em um metal alcalino (Na^+). A sinterização *flash* de um condutor catiônico é apresentada pela primeira vez na literatura e ressalta a importância da reação de eletrodo, que é um fator limitante para o sucesso da sinterização *flash* e precisa ser estudada e adaptada para cada tipo de material.

Palavras-chave: sinterização flash, beta-alumina, condutor catiônico, reação de eletrodo.

ABSTRACT

Sodium beta-alumina is a Na^+ ions conductor ceramic used as solid electrolyte in sodium batteries for energy storage in solar and eolic plants. Due to its high content of sodium, this material is instable at high temperatures and can suffer decomposition during conventional sintering (high temperatures for long periods of time). *Flash* sintering is an electric current activated sintering technique which promotes the densification of ceramic powder compacts in a few seconds at significantly lower temperatures than conventional sintering. Since in *flash* sintering the electric current flows through the sample, the *flash* sintering of any conductor material seems to be reasonable. Nevertheless, up to this date all published papers concern *flash* sintering of oxygen vacancies conductors or semi-conductors, materials which are compatible with platinum (Pt) electrodes. In this work the *flash* sintering of the cationic conductor beta-alumina was studied. Beta-alumina was synthetized by the polymeric precursors method, characterized and then it was submitted to *flash* sintering. Platinum electrode was shown to be a blocking electrode for beta-alumina. *Flash* sintering success was determined by the change in electrode's material to silver (Ag), which made possible the reversible electrochemical reaction at the electrode-electrolyte interfaces and preserved chemical composition and morphology after *flash*. Due to this electrolyte metastability, atmosphere had to be changed in order to preserve the chemical composition of an alkali-rich (Na^+) material such as beta-alumina. The *flash* sintering of a cationic conductor is shown for the first time in the literature and highlights the relevance of electrode reaction, which is a limiting point to the success of a *flash* sintering and needs to be well studied and adapted to each type of material.

Key-words: flash sintering, beta-alumina, cationic conductor, electrode reaction.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da célula de uma NBB mostrando o modelo tubular do eletrodo.	21
Figura 2. Protótipo de bateria NaS da década de 70.	22
Figura 3. Esquema de uma bateria ZEBRA (<u>Z</u> Eolite <u>B</u> attery <u>R</u> esearch <u>A</u> frica).25	
Figura 4. Representação da estrutura atômica da beta-alumina de sódio.	27
Figura 5. Variação da energia de ativação da condutividade elétrica com o aumento do raio iônico do portador de carga M^+ na beta-alumina.....	28
Figura 6. Perspectiva da estrutura idealizada da β -alumina.	29
Figura 7. Seção 1120 da estrutura idealizada mostrando a sequência de empilhamento ao longo do eixo z.	30
Figura 8. Perspectiva da estrutura idealizada da β'' -alumina.	31
Figura 9. Seção 1120 da estrutura idealizada mostrando a sequência de empilhamento ao longo do eixo z.	32
Figura 10. Diagrama de fases do sistema $Na_2O-Al_2O_3$	34
Figura 11. Esquema da complexação e poliesterificação envolvidos no método dos precursores poliméricos.	36
Figura 12. Esquema comparativo do aquecimento convencional e por microondas.	38
Figura 13. Esquema do processo SPS.	39
Figura 14. Representação esquemática da montagem experimental convencional de sinterização <i>flash</i>	41
Figura 15. Sinterização <i>flash</i> para a zircônia estabilizada com ítria (3%) em um experimento a taxa de aquecimento constante (20°C/min).....	42
Figura 16. Efeito do campo elétrico na sinterização a taxa de aquecimento constante da Zircônia estabilizada com ítria (3%).....	43

Figura 17. Esquema de uma sinterização <i>flash</i> a temperatura constante. O campo começa a ser aplicado em $t=0$	44
Figura 18. Representação do diagrama de Nyquist.	47
Figura 19. Representação de um circuito RC em paralelo.....	48
Figura 20. Diagrama de impedância de um circuito equivalente RC de um material de eletrólito sólido.	49
Figura 21. Representação do vetor impedância $Z^*(\omega)$ e do módulo Z_0 no plano complexo.....	51
Figura 22. Diagrama geral das atividades desenvolvidas.	53
Figura 23. Procedimento executado para o preparo do pó precursor de beta-alumina.	57
Figura 24. Montagem experimental de sinterização <i>flash</i>	59
Figura 25. Corte e detalhes da montagem experimental de sinterização <i>flash</i>	60
Figura 26. Montagem experimental posicionada em prensa uniaxial.....	61
Figura 27. Esquema da difração construtiva na condição de Bragg.	63
Figura 28. Difratoograma do pó P1250.	73
Figura 29. Análise termogravimétrica e termodiferencial do pó P650.	74
Figura 30. Difratoograma de raios X da amostra P650 a diferentes temperaturas (..... beta-alumina e _____ NaAlO_2).	76
Figura 31. Análise de granulometria a laser dos pós P650 e P1250.....	78
Figura 32. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de varredura: a) P650 e b) P1250.	79
Figura 33. Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de P1250 com partículas hexagonais destacadas.	80
Figura 34. Espectro de infravermelho das amostras P650 e P1250.	81
Figura 35. Espectro de infravermelho da amostra P1250 após 5 dias, 2 meses e 1 ano de sintetizada.	82

Figura 36. Dilatometria do pó P650 e do pó P1250.	84
Figura 37. Granulometria de acompanhamento da moagem do pó P1250.....	85
Figura 38. Micrografia do pó moído: a) pó disperso; b) pastilha.	86
Figura 39. Curva de dilatometria da pastilha preparada com pó moído.	86
Figura 40. Micrografia do pastilha após dilatometria: a) fratura (centro); e b) superfície externa.	87
Figura 41. Micrografias mostrando a distribuição de poros no centro das pastilhas: a) amostra do teste de dilatometria; b) amostra do teste de sinterização convencional.	88
Figura 42. Difrátograma da pastilha após teste de sinterização convencional (picos assinalados como MEV correspondem ao material utilizado como recobrimento metálico necessário para as obtenção das micrografias). ..	89
Figura 43. Destaque área densa mostrando camadas da beta-alumina (fratura no centro da pastilha).	89
Figura 44. Resistividade a verde de uma amostra de beta-alumina.	90
Figura 45. Gráfico de Arrhenius para condutividade a verde da beta-alumina.	91
Figura 46. Evolução da densidade de corrente para a amostra PT-100-AR....	93
Figura 47. Diagramas de impedância da amostra PT-100-AR a 550°C antes e depois do experimento de sinterização flash. Os números indicam o expoente do valor de frequência do sinal aplicado ($f=10^n$ Hz).	94
Figura 48. (a) Dependência da condutividade com a temperatura para várias beta-aluminas ; (b) Auto-difusão de vários cátions em beta-aluminas substituídas.....	96
Figura 49. Evolução a) da densidade de corrente; b) da potência dissipada; c) do campo elétrico e; d) da temperatura durante o teste de <i>flash</i> na amostra AG-100-AR.	97
Figura 50. Diagramas de impedância da amostra AG-100-AR a 550°C antes e depois do experimento de sinterização <i>flash</i>	98

Figura 51. Detalhe dos diagramas de impedância da amostra AG-100-AR a 550°C antes e depois do experimento de sinterização <i>flash</i> . Os números indicam o expoente do valor de frequência do sinal aplicado ($f=10^n$ Hz).	99
Figura 52. Microestrutura resultante do teste com a amostra AG-100-AR (fratura no centro da pastilha).	100
Figura 53. Análise de EDS da amostra AG-100-AR: a) partículas com formato agulha; b) partículas menores (eixo vertical: intensidade do sinal; eixo horizontal: energia em elétrons-volts).	101
Figura 54. Difratoograma da fratura no centro da pastilha AG-100-AR após teste de sinterização <i>flash</i> .	101
Figura 55. Evolução a) da densidade de corrente; b) da potência dissipada; c) do campo elétrico e; d) da temperatura; durante o teste de <i>flash</i> na amostra AG-100-ARG.	102
Figura 56. Diagramas de impedância da amostra AG-100-ARG a 550°C antes e depois do experimento de sinterização <i>flash</i> . Os números indicam o expoente do valor de frequência do sinal aplicado ($f=10^n$ Hz).	103
Figura 57. Microestrutura do centro da pastilha resultante do teste com a amostra AG-100-ARG.	104
Figura 58. Micrografias e análise qualitativa de EDS da amostra AG-100-ARG: a) região escura; b) região clara.	105
Figura 59. Evolução da densidade de corrente para a amostra AG-120-ARG.	106
Figura 60. Evolução a) da densidade de corrente; b) da potência dissipada; c) do campo elétrico e; d) da temperatura; durante o teste de <i>flash</i> na amostra AG-120-ARG.	107
Figura 61. Diagramas de impedância da amostra AG-120-ARG a 550°C antes e depois do experimento de sinterização <i>flash</i> . Os números indicam o expoente do valor de frequência do sinal aplicado ($f=10^n$ Hz).	108

Figura 62. Microestrutura resultante do teste com a amostra AG-120-ARG (centro da pastilha).	109
Figura 63. Difratoograma da pastilha AG-120-ARG após a sinterização <i>flash</i>	110
Figura 64. Análise de EDS em uma dimensão da pastilha AG-120-ARG mostrando a variação da composição química ao longo da pastilha.	111
Figura 65. Análise de EDS da amostra AG-120-ARG: sinais relativos à prata (Ag) em detalhe. Dados obtidos em diferentes localizações na amostra : 10µm da superfície, 30µm da superfície e no centro da pastilha.	112
Figura 66. Comparação entre a evolução de corrente do <i>flash</i> e a estimativa de temperatura da amostra AG-120-ARG.	113
Figura 67. Esquema de troca de portadores de carga na reação de eletrodo da sinterização <i>flash</i> da beta-alumina.	116
Figura 68. Evolução da densidade de corrente para as amostras de TZ8Y. .	119
Figura 69. Micrografias após <i>flash</i> das amostras: a) TZ8Y-[AR]; b) TZ8Y-[10-4]; c) TZ8Y-[10-6].	120
Figura 70. Fotografia da amostra TZ8Y-[10E-6].	121
Figura 71. Densidade e área de superfície específica em função da concentração de SnO ₂ para pós de TiO ₂ sintetizados pelo método dos precursores poliméricos a 500°C e calcinados por 15h em ar atmosférico.	137

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Proporções molares utilizadas no preparo dos pós-cerâmicos.	56
Tabela 2. Áreas superficiais dos pós preparados antes de depois da queima a 1250°C.	69
Tabela 3. Fases identificadas por DRX nas amostras preparadas.	70
Tabela 4. Composição química do P1250 obtida por FRX.	72
Tabela 5. Fases identificadas no difratograma de raios X da amostra P1250.	73
Tabela 6. Proporção em massa das fases detectadas na amostra.	74
Tabela 7. Área de superfície específica.	77
Tabela 8. Principais bandas identificadas no espectro de FTIR.	81
Tabela 9. Principais bandas identificadas no espectro de FTIR da amostra P1250.	83
Tabela 10. Densidade relativa da pastilha em relação a densidade do pó.	85
Tabela 11. Valores de densidade das pastilhas verde e após dilatometria em relação à densidade do pó.	87
Tabela 12. Valores de densidade das pastilhas após testes de sinterização por dilatometria e em forno convencional.	88
Tabela 13. Condições dos ensaios para estudo da sinterização <i>flash</i> da beta-alumina.	92
Tabela 14. Condições dos testes de sinterização <i>flash</i> da zircônia.	118
Tabela 15. Condutividade determinada por espectroscopia de impedância das amostras antes e depois da sinterização <i>flash</i>	121
Tabela 16. Densidades relativas das amostras submetidas ao ensaio de sinterização <i>flash</i>	122

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

°GL	°Gay Lussac (°GL= %V): quantidade em mililitros de álcool absoluto contida em 100 mililitros de mistura hidro-alcoólica.
ASE	Área de Superfície Específica
BET	Método Brunauer, Emmett, Teller para análise de ASE por Adsorção de Nitrogênio
DRIFT*	Espectroscopia de Infravermelho por Refletância Difusa por Transformada de Fourier (<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>)
DRX	Difração de Raios X
DSC*	Calorimetria Diferencial Exploratória (Differential scanning calorimetry)
ECAS*	Sinterização ativada por corrente elétrica (<i>Electrical Current Activated Sintering</i>)
EDS*	Espectrometria de Raios X por energia dispersiva (<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)
FEG*	Microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (<i>Field Emission Gun</i>)
FTIR*	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
ICDD*	International Crystal Diffraction Database
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
LEPMI	<i>Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces</i>
LPC	Laboratório de Processos Cerâmicos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBB	Na-beta-baterias
P1250	Pó de beta-alumina após queima a 1250°C
P650	Pó precursor queimado a 650°C
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP

RC	Resistor-Capacitor/Condensador (Circuito)
SPS*	Sinterização por Descarga de Plasma (<i>Spark Plasma Sintering</i>)
TG	Análise Termogravimétrica
TZ8Y	Tosoh Zircônia 8% ítria
USP	Universidade de São Paulo
ZEBRA*	Zeolite Battery Research Africa

**Nota da autora:* Algumas siglas provenientes de termos estrangeiros que são bastante difundidos na comunidade científica foram mantidas na sua forma original para facilitar o reconhecimento.

SUMÁRIO

1. Introdução	17
2. Objetivos.....	19
3. Fundamentação Teórica.....	20
3.1 Baterias de sódio	20
3.1.1 Eletroquímica.....	21
3.2 Beta-alumina	26
3.2.1 Estrutura Cristalina	28
3.2.2 Síntese da beta-alumina.....	34
3.3 Sinterização assistida por corrente ou campo elétrico	37
3.3.1 Microondas	37
3.3.2 SPS.....	38
3.3.3 Sinterização flash	40
3.4 Técnica de Espectroscopia de Impedância.....	46
3.4.1 Introdução.....	46
3.4.2 Técnica e Interpretação de resultados	47
3.4.3 Notação, representação complexa e gráfica.....	49
4. Materiais e Métodos.....	52
4.1 Diagrama Geral das Atividades Desenvolvidas.....	52
4.2 Preparação do pó cerâmico	54
4.2.1 Resinas Metálicas	54
4.2.2 Mistura da Resina Precursora	55
4.2.3 Obtenção do pó cerâmico	56
4.2.4 Obtenção da beta-alumina	58
4.2.5 Moagem.....	58
4.3 Sinterização Flash	58
4.3.1 Preparação da amostra	58
4.3.2 Montagem experimental	59
4.3.3 Experimentos de sinterização flash.....	62
4.4 Técnicas de Caracterização.....	62
4.4.1 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica.....	62
4.4.2 Análise Cristalográfica.....	63
4.4.3 Análise Cristalográfica a temperatura variável.....	64
4.4.4 Espectroscopia de Infravermelho.....	64

4.4.5	<i>Análise Microestrutural</i>	65
4.4.6	<i>Distribuição de Tamanho de Partícula</i>	66
4.4.7	<i>Área de Superfície Específica</i>	66
4.4.8	<i>Espectroscopia de Impedância</i>	67
4.4.9	<i>Picnometria a Hélio</i>	67
4.4.10	<i>Dilatometria</i>	67
4.4.11	<i>Sinterização convencional</i>	68
5.	Resultados e Discussão	69
5.1	Preparação do pó cerâmico	69
5.1.1	<i>Obtenção da Beta-Alumina e Segregação de Superfície</i>	69
5.2	Caracterização da Amostra A10N2M1	72
5.2.1	<i>Fluorescência de raios X e Difração de raios X</i>	72
5.2.2	<i>Análises Térmicas</i>	74
5.2.3	<i>Difração de raios X a temperatura variável</i>	75
5.2.4	<i>Determinação da área de superfície específica, Granulometria, Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de Infravermelho</i>	77
5.2.5	<i>Sinterização da beta-alumina</i>	84
5.3	Estudo da sinterização <i>flash</i> da beta-alumina	90
5.3.1	<i>Amostra PT-100-AR</i>	93
5.3.2	<i>Amostra AG-100-AR</i>	95
5.3.3	<i>Amostra AG-100-ARG</i>	102
5.3.4	<i>Amostra AG-120-ARG</i>	106
5.4	Reação de eletrodo para beta-alumina	115
5.5	Influência da reação de eletrodo na sinterização <i>flash</i> da Zircônia	117
6.	Conclusões	123
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	124
	REFERÊNCIAS	125
	APÊNDICE A	135

1. INTRODUÇÃO

Sinterização é a etapa do processamento de materiais que visa produzir compactos de densidade controlada, porosos ou densos, de metais, cerâmicas ou polímeros por meio do aquecimento do pó a uma temperatura abaixo do ponto de fusão, promovendo mobilidade das espécies químicas e tendo como força motriz a minimização das interfaces.

A sinterização convencional requer altas temperaturas e um longo intervalo de tempo, durante o qual ocorrem dois fenômenos básicos: densificação e crescimento de grão [1,2].

Com o objetivo de melhorar o transporte de massa para sinterização de materiais extremamente refratários e também diminuir a temperatura de consolidação, iniciou-se uma busca por novos meios de acelerar a sinterização. Um desses métodos é a utilização de corrente ou campo elétrico [2].

A aplicação de um campo elétrico moderado durante a sinterização de um material pode aumentar a sua taxa de sinterização, diminuindo o tempo necessário para densificação. Porém, se campos elétricos de magnitude suficientemente alta forem utilizados, a taxa de sinterização aumenta quase que instantaneamente, o que permite que a temperatura do forno e o tempo de sinterização convencional possam ser consideravelmente reduzidos. Esse método é chamado de sinterização *flash*.

Na sinterização *flash* a corrente passa através da amostra, densificando-a e simultaneamente aumentando sua condutividade. Sendo assim, um dos requisitos para essa técnica é que exista no material um mecanismo de condução que permita a passagem de corrente, seja por elétrons ou íons.

O transporte iônico de modo geral acontece em todos os sólidos iônicos, porém, se dá por meio do movimento através de vacâncias, encontrando altas barreiras de energia, o que resulta numa baixa mobilidade iônica. Alguns sólidos, no entanto, são conhecidos como “supercondutores iônicos” por apresentarem alta mobilidade iônica, o que torna possível aplicações práticas em células de combustível, baterias e sensores [3].

Um exemplo desse tipo de material é a beta-alumina, uma fase mista de óxidos de alumínio (Al_2O_3) e de sódio (Na_2O) que atua como o eletrólito sólido de baterias de alta eficiência chamadas Baterias de sódio [4].

Devido a sua eficiência, alta densidade de energia e excelente capacidade de armazenamento, as baterias de sódio têm sido alvo de grande interesse para o desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia de fontes alternativas, como a eletricidade proveniente do aproveitamento da energia solar ou da força dos ventos. Essas fontes, apesar de poderosas, são inconstantes e intermitentes e por isso é necessário um sistema bem estruturado de armazenamento para fornecimento nos períodos de escassez.

O fator determinante do desempenho de células eletroquímicas de sódio é sua resistência interna, sendo que o componente mais resistivo é o eletrólito cerâmico de beta-alumina. A resistência do eletrólito de beta-alumina é influenciada pelas características do pó derivadas do método de produção como: tamanho de grão, homogeneidade e resistência [4-7].

Uma sinterização rápida a temperatura mais baixa, como a sinterização *flash*, poderia evitar problemas de evaporação de sódio que ocorrem durante a sinterização convencional da beta-alumina e evitar o crescimento exagerado de grãos, melhorando as características finais da cerâmica.

Até o presente, a maioria dos trabalhos publicados na literatura trata da sinterização *flash* de condutores de vacância de oxigênio e semicondutores, ou seja, condutores com portadores de carga compatíveis com eletrodos de platina. Sendo um condutor catiônico, a sinterização *flash* da beta-alumina necessita uma investigação sobre os tipos possíveis de eletrodo e suas reações com o eletrólito, visto que a platina não é compatível com condutores de cátions.

2. OBJETIVOS

- a) Sintetizar a beta-alumina pelo método dos precursores poliméricos e caracterizá-la ressaltando as propriedades particulares do método de produção;
- b) Realizar a inédita sinterização *flash* do condutor catiônico beta-alumina sintetizada pelo método dos precursores poliméricos adaptando a reação de eletrodo, montagem experimental e condições de teste, quando necessário;
- c) Caracterizar as propriedades e características da beta-alumina sintetizada pelo método de sinterização *flash*;
- d) Discutir as condições necessárias para possibilitar a sinterização *flash* da beta-alumina, propondo a reação de eletrodo que permite a passagem de corrente e a sinterização do material.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BATERIAS DE SÓDIO

A beta-alumina é principalmente usada como eletrólito sólido em baterias de sódio [4,8].

O uso de baterias é 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.

As baterias de íons de lítio (Li-íon) são atualmente as mais utilizadas para dispositivos portáteis, pois apresentam uma densidade eletrônica quase inalcançável por outros tipos de bateria. A grande demanda por lítio já é motivo de preocupação, uma vez que não é um material abundante na crosta terrestre e as suas maiores reservas estão localizadas em territórios isolados, nos quais a política é uma questão delicada [9].

Já em antecipação a uma possível escassez de lítio e o consequente aumento do preço, as baterias de sódio voltaram a ser cogitadas para o armazenamento de energia em média e larga escala depois de quase 50 anos da sua invenção [6].

O sódio é abundante, apresenta baixo custo e um potencial redox muito similar ao do lítio ($E^{\circ}_{(\text{Na}^+/\text{Na})} = -2,71 \text{ V}$ e $E^{\circ}_{(\text{Li}^+/\text{Li})} = -3,04 \text{ V}$ em relação a um eletrodo de hidrogênio padrão) [6]. As baterias de sódio são baseadas em uma membrana eletrólita de beta-alumina de sódio que permite a passagem de íon sódio entre os pólos positivo e negativo. Devido ao eletrólito, esse tipo de bateria ficou conhecido como Na-beta-baterias (NBB).

As NBB são cogitadas para as mais diversas aplicações devido à sua alta eficiência, alta densidade energética e armazenamento de energia suficiente para horas.

Apesar do progresso já feito, o desempenho a longo prazo e os custos de produção ainda dificultam a aceitação do mercado. Busca-se principalmente desenvolver os materiais avançados que são os componentes desse tipo de bateria para melhorar o seu desempenho [6,7,10].

3.1.1 Eletroquímica

As NBB operam a temperaturas moderadas para obter mínima resistência elétrica, por volta de 300-350°C. Nessa faixa de temperaturas, o anodo de sódio, que tem ponto de fusão igual 98°C, está líquido. O eletrólito sólido de beta-alumina normalmente tem o formato de um tubo fechado em uma das pontas [6], conforme a Figura 1.

Figura 1. Esquema da célula de uma NBB mostrando o modelo tubular do eletrodo.

Fonte: Lu *et al.*, 2010 - Adaptada [4].

O anodo de sódio fica contido dentro do tubo de beta-alumina que, por sua vez, está em contato com o catodo pelo lado externo. O formato tubular foi escolhido, pois permite maior volume de troca de íons sódio entre os eletrodos durante as operações de carga e descarga e também diminui a área e os custos de selagem da bateria, uma vez que o tubo funciona tanto como eletrólito como separador [5,11,12].

O catodo das NBB pode ser de $\text{S}/\text{Na}_2\text{S}_x$ fundido ou então de um haleto metálico como o NiCl , originando os diferentes tipos de baterias.

3.1.1.1 Baterias sódio-enxofre (NaS)

Conhecidas como baterias NaS, essas baterias foram pioneiramente lançadas pela Ford Motor Company na década de 1960 [13]. O catodo (positivo) é de S/Na_2S_x e tem ponto de fusão igual a 115°C (líquido a temperatura de operação). A Figura 2 mostra um protótipo das primeiras baterias NaS.

Figura 2. Protótipo de bateria NaS da década de 70.

Fonte: Wynn Jones, 1977 [11].

O enxofre é utilizado como catodo devido ao seu baixo custo, por proporcionar alta capacidade energética e por ser inócuo ao meio ambiente [6].

Na descarga da célula eletroquímica de NaS, o sódio do anodo é oxidado e os elétrons resultantes são transportados para o circuito externo da bateria. Enquanto isso, os íons de Na^+ são transportados através do eletrólito

de beta-alumina para o catodo, onde reagem com o enxofre formando polisulfetos.

As reações parciais de cada eletrodo e a reação geral da célula estão apresentadas a seguir nas equações (3-A), (3-B) e (3-C) [4].

$$\Delta E = 2,08 - 1,78 \text{ V a } 350 \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{Eq. 3-C})$$

O invólucro utilizado para revestimento da bateria é fundamental para o seu funcionamento duradouro. Tanto o sódio quanto o enxofre são corrosivos por estarem líquidos na temperatura de operação da bateria. Aço cromado e aço revestido com molibdênio têm apresentado resistência à corrosão nessas células [6].

Apesar da corrosividade dos eletrodos, as baterias de NaS não são poluentes. A bateria é completamente selada e não ocorre nenhuma emissão durante o seu funcionamento. Além disso, mais de 99% em massa dos materiais que compõem a bateria podem ser reciclados e somente o sódio metálico é tratado como resíduo perigoso [5].

Baterias de NaS fabricadas pela empresa NGK (Japão) [12] são utilizadas desde 2003 para nivelamento e fornecimento de energia em caráter de emergência em 174 localizações distribuídas em seis países ao redor do mundo. Uma única ocorrência aconteceu em uma instalação pertencente à *The Tokyo Electric Power Company* em setembro de 2010, quando houve um incêndio na planta de Tsukuba (Japão), que foi rapidamente controlado sem maiores danos ao meio ambiente ou seres humanos [14].

Até o presente, a NGK é a única fabricante e distribuidora da tecnologia de baterias NaS, comercializando a instalação para armazenamento de energia a US\$2,9 milhões por megawatt (planta eólica de Nagoya) [15]. A fabricante de aço sul coreana POSCO publicou há alguns anos um projeto que pretende fazer frente ao monopólio do mercado da NGK até o ano de 2015 [16].

3.1.1.2 ZEBRA

Outro tipo de NBB é a ZEBRA, nome derivado do projeto na qual foi criada na década de 80: “ZEolite Battery Research Africa”. Foi inicialmente criada como uma solução para o problema de formação de dendritas de sódio no eletrólito de beta-alumina nas primeiras baterias [11]. Essa NBB substitui o eletrodo líquido de enxofre por um haleto metálico.

A bateria ZEBRA também opera a temperaturas moderadas como a NaS, por volta de 245 °C. No catodo, o haleto metálico sólido (normalmente NiCl₂) está em contato com um eletrólito secundário de NaAlCl₄, que tem ponto de fusão igual a 157 °C, e portanto, está no estado líquido na temperatura de operação [4,17]. As reações parciais de cada eletrodo e a geral da célula são apresentadas a seguir nas equações (3-D), (3-E) e (3-F) [4].

$$\Delta E = 2,58 \text{ V a } 300^\circ\text{C}$$

Durante a descarga o sódio metálico é oxidado, íons de Na⁺ são transportados através do eletrólito de beta-alumina até o eletrólito secundário de NaAlCl₄ e dele até o eletrodo de cloreto de níquel, onde o níquel é reduzido a níquel metálico. A Figura 3 traz um esquema de uma bateria ZEBRA.

Figura 3. Esquema de uma bateria ZEBRA (ZEolite Battery Research Africa).

Fonte: Ellis *et al.*, 2012 - Adaptada [6].

Uma célula eletroquímica pode ser montada tanto no estado carregado, descarregado ou parcialmente carregado. Considerando que tanto o cloreto de níquel e o sólido metálico são bastante higroscópicos e difíceis de serem manipulados, a bateria ZEBRA é normalmente montada no estado descarregado, onde uma mistura dos pós de níquel metálico e cloreto de sódio é colocada na câmara do catodo. Tanto o sódio metálico quanto o cloreto de níquel são gerados na primeira carga da bateria [4,17,18].

Originalmente, a bateria ZEBRA foi proposta para operar com um catodo de FeCl_2 . A bateria com catodo de FeCl_2 opera a uma voltagem mais baixa que a de níquel, equações (3-G) e (3-H).

Além da voltagem, essa célula apresentava custos menores de produção, não obstante apresenta uma eletroquímica bem mais complicada. Durante a descarga, os íons de Na^+ que passam ao catodo reagem com o FeCl_2 formando Na_6FeCl_8 perto da superfície do eletrólito de beta-alumina, e eventualmente, a atividade desses íons aumentava o suficiente para transformar o Na_6FeCl_8 em NaCl [18].

Trabalhos recentes indicam que a dopagem do catodo com ferro aumenta a resposta elétrica da bateria ZEBRA [6,19]. Para a maioria das descargas o sistema funciona como uma célula Na-NiCl₂, porém se um pulso é aplicado à célula e a voltagem de trabalho cai abaixo de 2,35 V a reação com ferro aumenta, e tanto a redução do ferro quanto do níquel ocorrem simultaneamente. Quando a voltagem retorna acima de 2,35 V, o ferro produzido é reoxidado a FeCl₂ pelo restante de NiCl₂ e o FeCl₂ está novamente disponível para descarga.

As vantagens da bateria ZEBRA em comparação com a bateria de NaS são: a possibilidade de ser montada no estado descarregado; e o fato que o eletrodo positivo é, em sua maior parte, formado por materiais sólidos, o que reduz a corrosão e faz da célula intrinsecamente mais segura que a de NaS [6].

3.2 BETA-ALUMINA

A beta-alumina foi descoberta em 1916 por Rankin e Merwin, e foi assim chamada porque inicialmente foi pensado que a mesma era um polimorfo da alumina alfa (coríndon) [20]. O que não notou-se na época foi a presença de sódio compondo a estrutura bastante particular desse composto.

Por volta de 1926, observou-se que a beta-alumina dopada com sódio transformava-se irreversivelmente em alumina alfa quando aquecida a altas temperaturas. A transformação ocorria devido à perda de sódio por evaporação, o que causava um colapso na estrutura da beta-alumina [21].

Sabendo-se que outro composto era indispensável para manter a estrutura cristalina da beta-alumina, concluiu-se que essa não se tratava de um polimorfo do coríndon, e sim de um novo tipo de material.

Em 1931, durante a primeira análise cristalográfica do material por Bragg *et al.*, a beta-alumina foi finalmente reconhecida como um aluminato de sódio de fórmula química Na₂O.11Al₂O₃ [10]. A nomenclatura precoce “beta-alumina” foi mantida, porém hoje em dia se refere à família de óxidos mistos de estrutura cristalina característica, Figura 4, e fórmula química geral A₂O.nM₂O₃ (na qual A é um cátion monovalente e M=Fe, Ga, ou Al) [7].

Figura 4. Representação da estrutura atômica da beta-alumina de sódio.

Fonte: Ojamäe - Adaptada [22].

A estrutura cristalina da beta-alumina alterna camadas bastante compactadas (contendo átomos de oxigênio e alumínio) com planos de baixa densidade atômica onde estão localizados íons com pequeno raio (como o de sódio) que podem difundir sob a influência de um campo elétrico, característica que faz da beta-alumina uma cerâmica condutora iônica.

Muitos outros metais podem substituir o sódio na beta-alumina, dentre eles: lantânio (La^{3+}), potássio (K^+), lítio (Li^+), prata (Ag^+), estrôncio (Sr^{2+}), chumbo (Pb^{2+}), bário (Ba^{2+}), rubídio (Rb^+), cálcio (Ca^{2+}), európio (Eu^{3+}), césio (Cs^+), neodímio (Nd^{3+}), telúrio (Te^{3+}), bem como os íons H_3O^+ e NH_4^+ , entre outros [8,23-35].

Não obstante, a Na-beta-alumina (beta-alumina de sódio) é a mais popular dessas composições devido a sua alta condutividade iônica que proporciona a sua utilização como eletrólito sólido em baterias [4]. A notável condutividade da Na-beta-alumina é resultado do conjunto do raio iônico com a energia de ativação [36], como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5. Variação da energia de ativação da condutividade elétrica com o aumento do raio iônico do portador de carga M^+ na beta-alumina.

Fonte: Déportes *et al.*, 1994 – Adaptada [37].

3.2.1 Estrutura Cristalina

Todos os óxidos da família das beta-aluminas apresentam uma estrutura cristalina que alterna blocos bem compactados com planos de baixa densidade atômica. Os blocos compactados apresentam estrutura semelhante ao espinélio, acomodando quatro camadas de átomos de oxigênio empilhadas compactamente e átomos de alumínio ocupando tanto posições tetraédricas como octaédricas. Esses blocos estão separados um dos outros por ligações rígidas Al-O-Al.

Devido à estrutura em camadas, a condução iônica na beta-alumina apresenta grande anisotropia. A difusão iônica ocorre exclusivamente no plano criado entre dois blocos espinélio, perpendicularmente ao eixo z. Esse plano apresenta baixa densidade atômica e contém cátions móveis, sendo chamado plano de condução [10]. A mobilidade dos íons M^+ nos planos de condução

chega a ser ordens de grandeza mais elevada que nos planos perpendiculares [37].

Há dois subgrupos principais que se diferenciam entre si quanto à sequência de empilhamento das camadas: β -alumina e β'' -alumina.

3.2.1.1 β -alumina

O primeiro grupo, designado pela letra grega β (beta), tem fórmula química ideal $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ (ou $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) e célula unitária hexagonal ($P6_3/mmc$; $a=0,559$ nm, $c=2,261$ nm) [4,8,10].

Essa estrutura foi a primeira a ser descoberta e, inicialmente, chamada de β -alumina. Sua célula unitária ideal é mostrada na Figura 6.

Figura 6. Perspectiva da estrutura idealizada da β -alumina.

Fonte: Sudworth, 1985 - Adaptada [10].

Logo após a descoberta de que outro óxido além do óxido de alumínio é necessário para a estrutura da β -alumina, também ficou claro que a mesma nunca é estequiométrica e, portanto, a fórmula química mais apropriada para

representá-la seria $(\text{Na}_2\text{O})_{1+x} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (onde $x = 0,57$) [10]. Devido à variação de estequiometria é difícil determinar a densidade teórica exata do material. Para uma β -alumina de fórmula química $(\text{Na}_2\text{O})_{1,29} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, o valor da densidade calculada é de $3,25 \text{ g/cm}^3$ [10].

A estrutura possui um plano espelho que é o plano de condução onde estão localizados os cátions móveis, Figura 7.

Figura 7. Seção $11\bar{2}0$ da estrutura idealizada mostrando a sequência de empilhamento ao longo do eixo z.

Fonte: Sudworth, 1985 - Adaptada [10].

Um maior teor de sódio na estrutura pode melhorar a condutividade do material. Para a acomodação do excesso de sódio e balanceamento de cargas, dois mecanismos são possíveis: (1) criação de defeitos de Frenkel, onde um oxigênio intersticial permite a entrada de mais dois cátions no plano de condução; ou (2) a substituição de um íon alumínio no bloco de “espinélio” por um cátion mono ou divalente (*i.e.* Li^{+} , Mg^{2+}).

Dentre os dois mecanismos, o último contribui mais significativamente para o afastamento da estequiometria original e é provavelmente através dele que se consegue um cristal rico em íons sódio. Se Mg^{2+} for o dopante utilizado, o valor de x para $(\text{Na}_2\text{O})_{1+x} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ pode aumentar de 0,57 até 0,67.

Para uma acomodação ainda maior de íons sódio, a estrutura da β -alumina se modifica, o que melhora a condutividade iônica e dá origem ao segundo grupo (diferenciado por aspas do primeiro), chamado de β'' -alumina.

3.2.1.2 β'' -alumina

Na β'' -alumina, o empilhamento de camadas resulta numa célula unitária romboédrica ($R\bar{3}m$; $a=0,561$ nm, $c=3,346$ nm) sem plano espelho, Figura 8 [10].

Figura 8. Perspectiva da estrutura idealizada da β'' -alumina.

Fonte: Sudworth, 1985 - Adaptada [10].

Nessa estrutura os blocos compactados também estão separados por rígidas ligações Al-O-Al, porém devido às diferenças na sequência de empilhamento de oxigênio a célula unitária para a β'' -alumina é 50% maior que a da β -alumina. Além disso, os átomos de sódio estão localizados acima e abaixo do plano que passa pelo átomo de oxigênio espaçador (Al-O-Al), assim a difusão é realizada em um volume finito chamado camada de condução.

Na Figura 9 está mostrado um corte da estrutura na direção $11\bar{2}0$, que mostra a camada de condução por onde os átomos de sódio se difundem na β'' -alumina.

Figura 9. Seção $11\bar{2}0$ da estrutura idealizada mostrando a sequência de empilhamento ao longo do eixo z.

Fonte: Sudworth, 1985 - Adaptada [10].

O aumento do espaço disponível para difusão e também da quantidade de portadores de carga têm consequências diretas na condutividade do material. A β'' -alumina apresenta condutividade de aproximadamente 1,0 S/cm a 300°C (para um monocristal) ou 0,2-0,4 S/cm a 300°C (para um material

policristalino), o que chega a ser de 2 a 3 vezes maior que a da β -alumina [4,26,38,39].

A estrutura da β'' -alumina é instável acima de 1450°C, se decompondo em β -alumina e aluminato de sódio. No entanto, a β'' -alumina pode ser estabilizada pela incorporação de um dopante como, por exemplo, MgO [40].

A estabilização acontece com a presença de íons de valência menor que três. Esses íons substituem o alumínio das posições tetraédricas no bloco de espinélio e tendem a estabilizar a fase β'' . Assim, o balanço de carga é alcançado sem a ocorrência de oxigênios intersticiais ou vacâncias de alumínio e, dessa forma, mais íons sódio para a condução podem ser incorporados.

Os íons Mg^{2+} e Li^+ , tanto separados como combinados, são os dopantes mais efetivos para estabilização da fase da β'' -alumina [41].

Inicialmente, a fórmula nominal da β'' -alumina era apresentada como $Na_2O \cdot 5Al_2O_3$ [40], porém não existe uma fórmula estequiométrica ideal para apresentá-la [10]. Composições propostas para as formas dopadas com magnésio e lítio são: $Na_{1,67}Al_{10,33}Mg_{0,67}O_{17}$; e $Na_{1,67}Al_{10,67}Li_{0,33}O_{17}$. O teor máximo de sódio seria alcançado quando os dois sítios de sódio do plano de condução fossem ocupados, como na fórmula $Na_2MgAl_{10}O_{17}$ [10].

Apesar de ser objeto de estudo há vários anos, o diagrama de fases $Na_2O-Al_2O_3$ encontra-se em constante reavaliação e apresenta diferentes interpretações [42]. A Figura 10 mostra a proposta mais utilizada do diagrama de fases do sistema $Na_2O-Al_2O_3$ e as regiões correspondentes à beta-alumina.

Figura 10. Diagrama de fases do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Fonte: Sudworth, 1985 e Wefers, 1987 - Adaptada [10,43].

3.2.2 Síntese da beta-alumina

Os pós de beta-alumina podem ser sintetizados por reação convencional em estado sólido [12,28,40,44], sol-gel [25,45-48], microondas [49,50], técnica de co-precipitação [4], spray-freeze-drying [4], dentre outras [28,51]. As preparações geralmente utilizam como reagentes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Na_2O na forma de Na_2CO_3 , NaNO_3 , NaOH ou NaAlO_2 ; e uma pequena quantidade de MgO ou $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e/ou Li_2O como Li_2CO_3 , LiOH ou $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ [8].

O procedimento de síntese por reação em estado sólido envolve múltiplas etapas de moagem e calcinação, seguidas de etapas de sinterização em temperaturas acima de 1600°C . As desvantagens desse processo incluem: heterogeneidade; perda de sódio; e crescimento de grão exagerado durante a sinterização, o que pode resultar na degradação das propriedades mecânicas [52].

Comparada à reação em estado sólido, a reação em solução oferece várias vantagens: (i) produção de pós com grande homogeneidade e, assim, produtos finais com alto grau de pureza; e (ii) obtenção de pós com elevada área de superfície específica que podem ser sinterizados a temperaturas relativamente baixas [4,47,48,51].

3.2.2.1 Método dos Precursores Poliméricos

Baseado na patente de Maggio Pechini [53], esse método é amplamente utilizado para a obtenção de óxidos de variadas composições químicas. Suas características mais atraentes são: a capacidade de obter materiais nanométricos de elevada área de superfície específica; o alto grau de homogeneidade do produto final; e a facilidade do processo.

Nesse método de síntese, os cátions de interesse são quelados por um ácido carboxílico (o uso de ácido cítrico é preferencial) e os quelatos são misturados com um poli-álcool (usualmente etilenoglicol). Diversos sais podem ser utilizados como fonte de cátions, tais como: cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos.

O aquecimento a temperaturas moderadas (80-150°C) causa a poliesterificação e a remoção por evaporação das moléculas de água formadas, gerando uma resina polimérica com os cátions quelados distribuídos na rede. Este procedimento permite distribuir atômica e molecularmente os cátions por toda a estrutura do polímero [54]. O esquema de complexação e esterificação envolvido no método dos precursores poliméricos está mostrado na Figura 11.

Figura 11. Esquema da complexação e poliesterificação envolvidos no método dos precursores poliméricos.

Fonte: Lee *et al.*, 2003 – Adaptada [55].

A queima da resina em ar atmosférico provoca a pirólise do polímero e a carbonização por volta de 450°C. O produto desse tratamento térmico é calcinado para formar os cristalitos dos óxidos em temperaturas no intervalo de 500 a 900°C [54].

De modo geral, o método dos precursores poliméricos permite a obtenção de pós com elevada área de superfície específica, tamanho de partícula reduzido, elevada homogeneidade química e distribuição de fases controlada [56].

3.3 SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA POR CORRENTE OU CAMPO ELÉTRICO

Desde 1933 patentes vêm citando o uso de campo ou corrente elétrica para a densificação de metais [57,58]. Em 1944 uma patente já apresentava a ideia-chave da sinterização por descarga de plasma (SPSⁱ) [59].

As vantagens da corrente elétrica na sinterização incluem aumento da taxa de sinterização, redução da temperatura, períodos mais curtos de sinterização, menor crescimento do tamanho de partícula e propriedades melhoradas em relação à técnica convencional [2].

A seguir são apresentadas as mais conhecidas técnicas de sinterização que utilizam o auxílio de campo elétrico ou corrente elétrica.

3.3.1 Microondas

A sinterização por microondas é fundamentalmente diferente do processo convencional de sinterização. Enquanto no processo convencional qualquer material independentemente da sua natureza é lentamente aquecido através dos processos de radiação e convecção de calor gerado nas resistências do forno, na sinterização por microondas o aquecimento é instantâneo e rápido, gerado pela conversão em energia térmica da energia eletromagnética absorvida (~2,4GHz) [60,61].

No microondas o calor é gerado internamente e aquece a amostra como um todo de dentro para fora (chamado aquecimento volumétrico), ao invés de ser originado em fontes externas aquecendo de fora pra dentro, como na sinterização convencional que [60].

A Figura 12 compara o aquecimento em forno convencional com o aquecimento por microondas.

ⁱ do inglês, *Spark Plasma Sintering*.

Figura 12. Esquema comparativo do aquecimento convencional e por microondas.

Fonte: Agrawal, 2006 – Adaptada [60].

Para a utilização de microondas para aquecimento é necessário que o material não seja invisível a esse tipo de radiação, ou seja, o material deve ser compatível e absorver radiação de microondas.

Alguns trabalhos apresentam a utilização da técnica de microondas para síntese e sinterização de beta-alumina [49,50,62].

3.3.2 SPS

No processo de sinterização por descarga de plasma (SPS), o pó é colocado em uma matriz cilíndrica normalmente feita de grafite. O aquecimento é provocado pela passagem de uma corrente (normalmente contínua pulsada) através da matriz e da amostra (se a mesma for condutora) enquanto pressão uniaxial é aplicada no pó [2], Figura 13.

Figura 13. Esquema do processo SPS.

Fonte: Munir *et al.*, 2006 - Adaptada [2].

As principais vantagens da técnica de SPS são: alta taxa de aquecimento, que é gerado pela passagem de corrente; aplicação de pressão (pode chegar a 1000 MPa); e o efeito da corrente [61].

Em quase todos os trabalhos publicados sobre SPS é relatado que altas densidades são alcançadas a temperaturas de sinterização mais baixas que as convencionais. A alta densidade e partículas finamente distribuídas (resultantes da alta taxa de aquecimento) têm efeito direto em praticamente todas as

melhorias apresentadas pelos materiais sinterizados por SPS, como: propriedades mecânicas, resistência à oxidação e corrosão, microestrutura e propriedades elétricas [2].

3.3.3 Sinterização *flash*

Sinterização *flash* é uma técnica de sinterização ativada por corrente elétrica (ECASⁱⁱ) que possibilita a densificação em alguns segundos de um pó cerâmico compactado em temperaturas de forno mais baixas que na sinterização convencional.

Essa técnica é caracterizada por duas observações experimentais: (i) quando alcançada certa temperatura a um dado campo elétrico aplicado, um súbito aumento na taxa de sinterização é observado de tal forma que a sinterização ocorre em somente alguns segundos; e (ii) a sinterização é acompanhada por um aumento súbito da condutividade da amostra, também acompanhado por retração [63-66].

Em 2010 foi publicado para a zircônia (ZrO₂) estabilizada com ítria (3%) o primeiro relato de sinterização em poucos segundos, batizada de sinterização *flash*ⁱⁱⁱ [67]. Na época, os autores sugeriram que o efeito Joule resultante da grande dissipação de potência gerado pela passagem de corrente através da amostra era responsável pelo aquecimento e consequente densificação do material.

Aproximadamente cinco anos depois, a lista de materiais já submetidos a sinterização *flash* estendeu-se, dentre eles: Al₂O₃ dopada com MgO [63], TiO₂ [66], Y₂O₃ [64], SnO₂ [68], Co₂MnO₄ [69], ZrO₂ estabilizada com ítria (8%) [70], cerato de bário dopado com gadolínio [71], céria dopada com gadolínio [72], SrTiO₃ [73], e mesmo compostos não óxidos como o SiC [65]. Porém, ainda há grande divergência de opinião sobre os mecanismos que possibilitam a densificação em poucos segundos observada na sinterização *flash*.

ⁱⁱ do inglês, *Electrical Current Activated Sintering*.

ⁱⁱⁱ Expressa a idéia de rápido, súbito.

De modo geral, os equipamentos de sinterização *flash* consistem em um forno contendo em seu interior a amostra em contato apenas com os eletrodos, fazendo assim obrigatória a passagem de corrente através da amostra.

Os primeiros experimentos de sinterização *flash* foram feitos em um forno com uma abertura para filtros óticos (para determinação da retração da amostra) e com eletrodos de platina ligados a uma fonte externa de energia. Os eletrodos serviam para a sustentação da amostra na parte mais quente do forno, e essa era compactada na forma de osso de cachorro, como pode ser visualizado na Figura 14.

Figura 14. Representação esquemática da montagem experimental convencional de sinterização *flash*.

Fonte: Yoshida *et al.*, 2014 – Adaptada [64].

Outras montagens experimentais para sinterização *flash* são possíveis, mas o fator que realmente diferencia os experimentos é a programação do forno.

3.3.3.1 Sinterização *flash* a taxa de aquecimento constante

Nesse experimento, enquanto o campo elétrico E_0 é aplicado, o forno é aquecido constantemente. Uma vez atingido a condição limitante para a sinterização *flash* [combinação da temperatura ideal (T) e campo elétrico aplicado (E_0)], observa-se o aumento abrupto da condutividade da amostra, da taxa de sinterização, da retração e da densificação.

A Figura 15 apresenta a variação da densidade de corrente através da amostra e a retração durante a sinterização *flash* da zircônia estabilizada com ítria (3%) em um experimento a taxa de aquecimento constante ($20^\circ\text{C}/\text{min}$).

Figura 15. Sinterização *flash* para a zircônia estabilizada com ítria (3%) em um experimento a taxa de aquecimento constante ($20^\circ\text{C}/\text{min}$).

Fonte: Cortesia de Emmanuelle Bichaud - Adaptada.

Quanto maior a magnitude do campo elétrico aplicado, menor a temperatura (T) necessária, ou seja, mais rápido é desencadeado o fenômeno *flash*. Da mesma forma, se o campo elétrico for suficientemente baixo, o

fenômeno *flash* não é observado e em seu lugar acontece uma sinterização assistida por campo elétrico (FAST^{iv}), como mostrado na Figura 16.

Figura 16. Efeito do campo elétrico na sinterização a taxa de aquecimento constante da Zircônia estabilizada com ítria (3%).

Fonte: Cologna *et al.*, 2010 – Adaptada [67].

A diferença entre sinterizações tipo *flash* e FAST é: na sinterização *flash* acontece o aumento abrupto na taxa de sinterização a temperaturas bem mais baixas que a temperatura convencional de sinterização e utilizando campos elétricos de maior magnitude; já na sinterização do tipo FAST a aplicação de campos elétricos mais fracos aumenta ligeiramente a taxa de sinterização que ainda acontece a altas temperaturas.

^{iv} do inglês, *Field Assisted Sintering Technique*.

3.3.3.2 Sinterização *flash* isotérmica

A sinterização *flash* isotérmica consiste em pré-aquecer a amostra e o forno a uma temperatura T_0 e aplicar um campo elétrico constante E_0 conhecido. O período de espera até que se observe o aumento de corrente *flash* é simbolizado por Δt e depende diretamente da magnitude do campo elétrico aplicado. Um esquema desse tipo de experimento está demonstrado na Figura 17.

Figura 17. Esquema de uma sinterização *flash* a temperatura constante. O campo começa a ser aplicado em $t=0$.

Fonte : Bichaud *et al.*, 2015 - Adaptada [74].

A sinterização *flash* isotérmica envolve três estágios principais [74,75]:

a) Estágio I: Período de espera

Sob um campo elétrico E_0 , a densidade de corrente (I) permanece baixa, com uma ligeira evolução por um período de tempo Δt antes que o *flash* aconteça.

b) Estágio II: Aumento de corrente *flash*

Após Δt , a densidade de corrente aumenta abruptamente, o que resulta num pico de potência dissipada. O começo da densificação é sincronizado com esse aumento de densidade corrente.

c) Estágio III: Estágio de corrente limitada

Quando a densidade de corrente máxima pré-definida (I_{max}) é alcançada, a fonte altera sua programação de controle de voltagem para controle de corrente e assim, de acordo com a programação, a densidade de corrente pode ser mantida constante por um período pré-definido ou então a energia desligada e o experimento encerrado.

3.3.3.3 Materiais compatíveis e adaptação da montagem experimental

A sinterização *flash* provou funcionar satisfatoriamente para condutores de vancâncias de oxigênio como a zircônia em contato com eletrodos de platina (Pt) e atmosfera rica em oxigênio. A reação de eletrodo depende de um ponto de contato triplo entre atmosfera, eletrodo e eletrólito onde acontece a seguinte reação (3-1):

O eletrodo de Pt serve como fonte de elétrons uma vez que o circuito elétrico está fechado. O oxigênio do ar é então desassociado e as espécies carregadas O^{2-} penetram o eletrólito e permitem a condução de carga até a outra extremidade do mesmo, onde a reação inversa acontece, devolvendo os elétrons para o circuito.

Uma vez que a passagem de corrente através da amostra é um fator determinante para a sinterização *flash*, é necessário algum mecanismo de condutividade na amostra que permita a sua densificação. Mesmo a sinterização *flash* de materiais intrinsecamente não-condutores (como a alumina) pode ser possibilitada se houver algum “aditivo para sinterização” que crie algum mecanismo de condutividade nesse material [63].

Além da condutividade intrínseca do material, a passagem de corrente depende da reação na interface eletrodo-eletrólito, também chamada de reação de eletrodo. Uma vez que a corrente externa é sempre carregada por elétrons, a reação de eletrodo deve propiciar a transferência de cargas para o eletrólito independentemente de sua natureza (condutor iônico ou de elétrons).

O problema relativo aos eletrodos bloqueadores e não bloqueadores deve ser sempre considerado para a adaptação do processo de transporte de

carga dentro da cerâmica para o circuito externo [61]. Para cada material é necessária a compatibilidade do mecanismo de condução com a reação de eletrodo.

Nesse contexto, ressalta-se a ausência de relatos na literatura sobre a sinterização *flash* de condutores iônicos catiônicos, como por exemplo, a beta-alumina e as estruturas tipo NaSiCON e LiSiCON. Essas estruturas são condutoras iônicas, porém os portadores de carga não são vacâncias de oxigênio e, portanto, a platina (eletrodo padrão) não é compatível.

3.4 TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A espectroscopia de impedância (EI) é uma técnica versátil e bastante utilizada na caracterização elétrica de cerâmicas. A primeira utilização para caracterização de um eletrólito sólido foi feita em 1969 por Bauerle [76].

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

3.4.1 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 (3-J), a seguir:

$$R(\Omega) = \frac{U(V)}{i(A)} \quad (\text{Eq. 3-J})$$

onde R é a resistência do material em questão (em ohms - Ω), U o potencial aplicado (em volts - V) e i a corrente medida (em ampères - A).

Quando trabalha-se com corrente alternada, além dos resistores há também capacitores e indutores oferecendo resistência à passagem de corrente, denominados resistências resistivas ou reatâncias [77].

A diferença entre resistência e reatância, do ponto de vista energético, está no fato que uma resistência dissipa a energia apenas na forma de calor,

enquanto na reatância a energia é periodicamente acumulada em campos elétricos ou magnéticos. Além disso, reatâncias são influenciadas pela frequência do sinal aplicado.

A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância [77]. As propriedades elétricas de um material podem ser avaliadas pela técnica de espectroscopia de impedância.

3.4.2 Técnica e Interpretação de resultados

A técnica 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 [78], como o apresentado na Figura 18.

Figura 18. Representação do diagrama de Nyquist.

Fonte : Elaborada pela autora.

O diagrama de impedância apresentado na Figura 18 é um semicírculo plotado no plano complexo. No eixo imaginário (vertical) é fornecida a magnitude da capacitância enquanto o semicírculo intercepta o eixo real (horizontal) em 0 e R, fornecendo a magnitude 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 (no topo do semicírculo) chamada frequência característica ou de relaxação.

As deduções matemáticas que descrevem o semicírculo e a frequência característica não serão apresentadas, pois fogem do escopo desse trabalho. As mesmas podem ser encontradas detalhadamente descritas na bibliografia consultada, referências [78,79].

A condutividade de uma amostra é diretamente ligada à homogeneidade da sua microestrutura, composição química, distribuição e volume dos poros, defeitos, grau de orientação, entre outros [80].

Cada um dos diferentes constituintes microestruturais/processos eletroquímicos possui diferentes constantes de tempo, o que permite que cada contribuição seja separada em um domínio de frequências (apresentarão diferentes semicírculos no diagrama de Nyquist) [78-80]. Sendo assim, o grande diferencial dessa técnica é a possibilidade de analisar separadamente a contribuição de grãos, contornos de grãos e segundas fases (como poros) presentes em relação à oposição de passagem de corrente em um material [79].

É comum relacionar associações de resistores R e capacitores C em paralelo (circuitos RC) como o da Figura 19 aos diagramas de impedância. Esses elementos representativos são definidos como o circuito elétrico equivalente aos diagramas de impedância formados por um semicírculo (Figura 18) [76-79,81-84].

Figura 19. Representação de um circuito RC em paralelo.

Fonte: Elaborada pela autora.

Um circuito equivalente 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 20 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 (g); o segundo no contorno de grão (cg); e o terceiro, as reações de eletrodo.

Figura 20. Diagrama de impedância de um circuito equivalente RC de um material de eletrólito sólido.

Fonte: Elaborada pela autora.

No diagrama de impedância de cerâmicas policristalinas, em altas frequências aparecem fenômenos associados aos grãos (bulk do material), 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 [78].

3.4.3 Notação, representação complexa e gráfica

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 das grandezas [85]. Sendo assim o sinal aplicado por ser expresso pela equação (3-K):

$$U(t) = U_0 \cdot \exp(j \cdot \omega \cdot t) \quad (\text{Eq. 3-K})$$

onde U_0 é a amplitude da voltagem aplicada, ω a frequência angular ($=2\pi f$), 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 (3-L).

$$i(t) = i_0 \cdot \exp[j \cdot (\omega \cdot t + \phi)] \quad (\text{Eq. 3-L})$$

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

Pode-se escrever uma expressão formalmente idêntica a Equação 3-J (página 46) onde a impedância (Z) desempenha para um circuito com corrente alternada a mesma função equivalente da resistência num circuito de corrente continua [77,79,80].

$$Z = \frac{U}{i} \quad (\text{Eq. 3-M})$$

As equações 3-K, 3-L e 3-M resultam na impedância $Z^*_{(\omega)}$ de um circuito a uma frequência ω qualquer:

$$Z^*(\omega) = \frac{U(t)}{i(t)} = Z_0 \cdot \exp(-j \cdot \phi) \quad (\text{Eq. 3-N})$$

Podemos representar o número complexo exponencial da equação 3-N na forma trigonométrica [86]:

$$Z_0 \cdot \exp(-j \cdot \phi) = Z_0 \cdot \cos \phi - j \cdot Z_0 \cdot \sin \phi \quad (\text{Eq. 3-O})$$

$$Z' = Z_0 \cdot \cos \phi \quad (\text{Eq. 3-P})$$

$$Z'' = -Z_0 \cdot \sin \phi \quad (\text{Eq. 3-Q})$$

O que resulta em:

$$Z^*_{(\omega)} = Z' + j \cdot Z'' \quad (\text{Eq. 3-R})$$

onde Z' e Z'' são respectivamente a parte real e imaginária da impedância. De relações trigonométricas temos:

$$|Z^*| = Z_0 = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (\text{Eq. 3-S})$$

$$\phi = \arctan \frac{Z''}{Z'} \quad (\text{Eq. 3-T})$$

A representação gráfica da impedância $Z^*_{(\omega)}$ consiste num vetor apresentado no plano complexo, onde os eixos são Z' (componente resistiva) e Z'' (componente indutiva e capacitiva) [80], Figura 21.

Figura 21. Representação do vetor impedância $Z^*(\omega)$ e do módulo Z_0 no plano complexo.

Fonte: Elaborada pela autora.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental desse trabalho foi dividida em duas etapas: (i) a síntese e caracterização dos pós, que foi realizada no Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP); e (ii) a conformação, estudo da sinterização *flash* e caracterização das pastilhas, que foram realizados no “*Laboratoire d’Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces*” (LEPMI) da Universidade de Grenoble, França.

Nas seções subsequentes deste capítulo são descritos os procedimentos experimentais envolvidos na obtenção do pó de beta-alumina pelo método dos precursores poliméricos, bem como o princípio dos métodos de caracterização utilizados e o equipamento e procedimento usados nos experimentos de sinterização *flash*.

4.1 DIAGRAMA GERAL DAS ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

O diagrama esquemático da Figura 22 descreve simplificada o trabalho experimental desde a síntese da beta-alumina pelo método dos precursores poliméricos até os testes de sinterização *flash*. Cada etapa do processamento experimental é especificada na sequência.

Figura 22. Diagrama geral das atividades desenvolvidas.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2 PREPARAÇÃO DO PÓ CERÂMICO

O método dos precursores poliméricos foi escolhido para o preparo do pó de beta-alumina devido a facilidade e eficiência para obtenção de nanomateriais com controle estequiométrico e com alta homogeneidade química e microestrutural.

4.2.1 Resinas Metálicas

Para estabilização da fase β ''-alumina a altas temperaturas é necessário o uso de um aditivo [4,7,8,40,87].

Cinco diferentes concentrações do aditivo magnésio (Mg) foram utilizadas para o preparo dos pós cerâmicos, visando observar a segregação do mesmo na superfície do material (Apêndice A). Sabendo-se que a fórmula química ideal da beta-alumina dopada com magnésio é $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$, a concentração de Mg foi variada em torno dessa proporção, Tabela 1.

O preparo das resinas metálicas foi realizado segundo o método dos precursores poliméricos, utilizando-se ácido cítrico e etilenoglicol. O papel desempenhado por cada um foi descrito na Seção 3.2.2.1. Uma resina foi preparada para cada tipo de cátion.

Para o preparo das resinas foram utilizados os seguintes reagentes:

- Etilenoglicol P.A. – $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ – 99,0% (Synth)
- Ácido cítrico anidro P.A – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – 99,5% (Synth)
- Nitrato de alumínio nonahidratado - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 98,0-102,0% (Vetec)
- Carbonato de sódio anidro P.A. - Na_2CO_3 – 99,50% (Synth)
- Óxido de magnésio P.A. – MgO – 98% (Synth)

Para cada mol de cátion adicionado à resina, foram utilizados três mols de ácido cítrico para garantir a complexação dos cátions. A proporção de ácido cítrico e etileno glicol utilizada foi de 60:40 em massa para proporcionar a

formação de uma espuma volumosa (bastante porosa) no momento da calcinação, que permita maior contato com oxigênio da atmosfera e máxima eliminação dos resíduos de carbono [54].

O etilenoglicol foi aquecido a 70°C sob agitação. O ácido cítrico foi adicionado aos poucos até a total dissolução. Logo após, adicionou-se o sal do cátion e a mistura foi aquecida a 120°C, temperatura na qual ocorre a polimerização dos quelatos metálicos. Quando o sal metálico utilizado é o nitrato, observa-se o desprendimento de gás alaranjado NO_x . Finalmente, quando a emissão de gás cessa, o aquecimento é desligado e a resina apresenta-se límpida e homogênea.

4.2.1.1 Rendimento

O rendimento das resinas foi determinado por gravimetria. As amostras foram queimadas a 900°C por 5 horas, temperatura suficientemente alta para que a matéria orgânica e carbonatos se decomponham em óxido.

4.2.2 Mistura da Resina Precursora

Uma vez determinado o rendimento, as proporções desejadas (para a composição final do pó) de cada resina foram misturadas em agitador magnético por alguns minutos em aquecimento moderado para garantir a homogeneização. A razão molar de cada cátion nos pós cerâmicos preparados está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Proporções molares utilizadas no preparo dos pós-cerâmicos.

Amostra	Al	Na	Mg
A10N2	10	2	0
A10N2M0,5	10	2	0,5
A10N2M1	10	2	1
A10N2M1,5	10	2	1,5
A10N2M2	10	2	2

4.2.3 Obtenção do pó cerâmico

A resina precursora (mistura de resinas) foi aquecida inicialmente até 450°C por 5 horas para pirólise do excesso de matéria orgânica. Após esse período, a espuma obtida foi retirada do forno, homogeneizada e submetida novamente a aquecimento a 650°C por 15 horas para retirada do restante da matéria orgânica e para estabilização do tamanho de partícula. A Figura 23 mostra a sequência do preparo do pó precursor da beta-alumina.

Figura 23. Procedimento executado para o preparo do pó precursor de beta-alumina.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.4 Obtenção da beta-alumina

Na literatura, relatos da temperatura de transformação de fase da beta-alumina variam entre 1100°C e 1200°C [4,40,43,45-48,51,88-90]. Sendo assim, para garantir a temperatura necessária para a transição de fase, todos os pós precursores com diferentes concentrações mostrados na Tabela 1 foram submetidos a queima a temperatura de 1250°C pelo período de 5 horas.

4.2.5 Moagem

Um teste preliminar de dilatometria evidenciou a necessidade de uma desaglomeração do pó após a queima a 1250°C, conforme será discutido na sessão *Resultados e Discussão*.

A moagem foi feita em um moinho Netzsch-Feinmahltechnik GmbH, modelo PE 075 no qual os discos da unidade de moagem são fixados no eixo agitador e a câmara de moagem possui refrigeração para evitar aquecimento e perda do solvente. Etanol (96°GL) foi utilizado como solvente em velocidade 4000 rpm com elementos de moagem em alumina de diâmetro igual a 2 mm. A moagem foi acompanhada por granulometria a laser por 4 horas para determinação do tamanho de partícula obtido.

4.3 SINTERIZAÇÃO FLASH

4.3.1 Preparação da amostra

O pó foi prensado uniaxialmente (~60 MPa) e isostaticamente (250 MPa) na forma de pastilhas cilíndricas de 8 mm de diâmetro. As superfícies planas (aproximadamente 0,5 cm²) foram recobertas com uma tinta do material de eletrodo escolhido para garantir um contato íntimo do eletrodo com o eletrólito (amostra).

Dois tipos diferentes de tinta, ou seja, de material de eletrodo foram testados para obter diferentes reações de eletrodo com a cerâmica testada:

uma tinta de Platina (Pt) (Metalor® 6926) e uma tinta de Prata (Ag) (CDS Electronique® L-200N).

4.3.2 Montagem experimental

A montagem experimental de sinterização *flash* consiste em um forno vertical acoplado a sistemas de refrigeração e contatos elétricos. A montagem é dividida em três partes independentes: cabeça, corpo (forno cilíndrico e tubo de alumina) e base, Figura 24.

Figura 24. Montagem experimental de sinterização *flash*.

Fonte: Cortesia Priscillia Soudant e Marlu César Steil - Adaptada.

A base possui um sistema independente de refrigeração, uma conexão para entrada de gás e contatos elétricos. Um pistão em alumina fixo na base serve de suporte para o eletrodo inferior (também fixado na base), seu suporte de alumina e a amostra, como pode ser visto no detalhe da Figura 25.

Figura 25. Corte e detalhes da montagem experimental de sinterização *flash*.

Fonte: Cortesia Priscillia Soudant e Marlu César Steil - Adaptada.

O corpo da montagem é composto por um forno cilíndrico e um tubo de alumina que protege todo o conjunto mostrado no detalhe da Figura 25.

A cabeça é a última parte da montagem a ser encaixada. Ela contém o eletrodo superior, um termopar e um pistão móvel que toca o suporte em alumina do eletrodo. Na outra extremidade do pistão, na parte externa da cabeça, está localizado um material piezoelétrico que possibilita o controle da pressão aplicada. A cabeça também contém um sistema independente de refrigeração, uma conexão para gás e contatos elétricos.

O conjunto da montagem experimental pode ser posicionado em uma prensa uniaxial para aplicação de pressão no pistão superior quando necessário, como mostrado na Figura 26.

Figura 26. Montagem experimental posicionada em prensa uniaxial.

Fonte: Elaborada pela autora.

O campo elétrico é aplicado pelos dois eletrodos de platina (placas de 10 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura) que tocam a amostra nas superfícies planas. Os eletrodos podem ser ligeiramente pressionados contra a amostra (utilizando o pistão móvel) para garantir o contato.

É importante ressaltar que a amostra não toca as laterais do tubo de alumina e nenhuma outra parte da montagem experimental exceto os dois eletrodos, o que garante que a corrente passe através da mesma.

4.3.3 Experimentos de sinterização *flash*

Atmosferas de argônio e de oxigênio foram testadas nos diferentes experimentos de sinterização *flash*. O forno foi pré-aquecido a uma temperatura inicial (T_0) igual a 550°C e estabilizado durante 30 minutos antes do experimento. Um termopar localizado bem próximo da amostra (aproximadamente 1 mm) foi utilizado para a medição de T_0 e da variação da temperatura durante o *flash*.

A voltagem alternada foi fornecida pela fonte Pacific Smart Source 115ASX AC, conectada à montagem experimental e controlada pelo software UPC Manager V.1.4. O campo elétrico aplicado pode ser ajustado de 0 a 240 V.cm⁻¹, enquanto a densidade de corrente resultante pode ser controlada para o valor desejado até 10 A.cm⁻². A frequência do sinal usada para todos os experimentos foi 1 kHz. Todos os parâmetros elétricos foram continuamente registrados. Todos os valores de densidade de corrente e campo elétrico mencionados no texto foram calculados utilizando-se as dimensões da amostra pré-sinterização.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) é o registro da variação da massa da amostra em função da temperatura quando a mesma é submetida a uma programação controlada de aquecimento.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC^v) pode ser feita simultaneamente à TG e consiste na medição da transferência de calor para a amostra. Durante uma programação de aquecimento, a entalpia das transformações de uma amostra pode ser calculada a partir da diferença de

^v do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*.

energia fornecida para a amostra e a para referência para que as duas sejam mantidas à mesma temperatura.

O estudo do comportamento térmico das amostras foi feito em um equipamento de análise térmica contendo a Balança termogravimétrica Netzsch, modelo STA 449 F1 acoplada com o Calorímetro Exploratório Diferencial Netzsch, modelo 200 F3, com fluxo de ar sintético (20,0 mL/min), taxa de aquecimento de 10°C/min e aproximadamente 10 mg de amostra. A alumina (Al₂O₃) foi utilizada como material de referência.

4.4.2 Análise Cristalográfica

A análise cristalográfica por difração de raios X (DRX) permite a identificação das fases cristalinas em uma amostra comparando-a a uma base de dados mantida pelo ICDD (International Crystal Diffraction Database).

O espaçamento interatômico (d) em um cristal é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda (λ) dos raios X. Quando um feixe de raios X incidente (com ângulo θ) encontra com o material e difrata construtivamente conforme esquematizado na Figura 27, a lei de Bragg (4-A) é satisfeita e um sinal é recebido pelo aparelho.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Eq. 4-A})$$

Figura 27. Esquema da difração construtiva na condição de Bragg.

Fonte: Callister, 2001 [91].

O conjunto de sinais (ou picos) para os diferentes ângulos θ é característico para um material. Sendo assim, a identificação da(s) fase(s) cristalina(s) na amostra é possível pela confrontação do difratograma obtido com o banco de dados.

O equipamento utilizado nesta técnica foi um difratômetro X'Pert, com radiação cobre $K\alpha$, potência de 40 kV e corrente de 45 mA. As análises foram realizadas em amostras na forma de pó no intervalo de medida em 2θ entre 5 e 70°, passo angular 0,02° e tempo/passo de 50s, totalizando 26 minutos de coleta.

4.4.3 Análise Cristalográfica a temperatura variável

A difração a temperatura variável foi realizada em um difratômetro Bruker AXS D8 equipado com câmara HTK 1200N e um detector Vantec. Difratogramas foram coletados a temperatura ambiente antes e depois do aquecimento, e durante o aquecimento a cada 100°C, numa faixa de temperaturas de 300 a 1200°C com taxa de aquecimento de 0,1°C/s. Um fluxo de ar de 5L/h foi usado durante a análise.

4.4.4 Espectroscopia de Infravermelho

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR^{vi}) permite a identificação de grupos funcionais na molécula do composto em análise. A radiação infravermelha é absorvida pela vibração de átomos ou grupos de átomos em um composto, sendo que cada tipo de deformação de diferentes ligações interatômicas tem uma frequência específica. Assim, é possível identificar os grupos funcionais presentes em determinado composto pelas bandas características apresentadas no espectro de infravermelho.

Amplamente utilizada na identificação de grupos orgânicos, a técnica de FTIR tem sido utilizada no estudo de superfície de pós através da técnica de

^{vi} do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*.

Refletância Difusa por Transformada de Fourier (DRIFT^{vii}) [92] onde o feixe interage diretamente com a superfície do pó. As irregularidades da superfície do pó fazem com que o feixe seja disperso em diferentes direções, depois colimado por um espelho côncavo e finalmente levado ao detector e computado, sendo possível, assim, coletar informações sobre a composição e elementos adsorvidos na superfície [93].

Para essa análise utilizou-se o equipamento Thermo-Nicolet Magna 560 com capacidade de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} (infravermelho médio) e resolução de 4 cm^{-1} .

4.4.5 Análise Microestrutural

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) fornece informações morfológicas e topográficas sobre as superfícies das amostras analisadas. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra em vácuo. A incidência do feixe de elétrons na amostra promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, assim como de raios X característicos. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pelo material analisado.

A análise das amostras (na forma de pó) foi realizada através de um Microscópio eletrônico de varredura marca FEI, modelo Quanta 600 FEG. As amostras foram recobertas com filme de platina utilizando-se Coating System, marca Bal-tec, modelo MED-020.

As imagens das pastilhas foram obtidas no Microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FEG) Zeiss Ultra 55, utilizando ouro como material de recobrimento. Foram feitas imagens de superfícies externas da pastilha e superfícies internas (próximas ao centro) fraturadas. Microanálises químicas qualitativas de energia dispersiva raios X (EDS) foram feitas para identificar mudanças na composição química tanto em observações pontuais

^{vii} do inglês, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*.

quanto para uma dimensão da amostra (análise ao longo de uma reta traçada no material).

4.4.6 Distribuição de Tamanho de Partícula

A análise da Distribuição de Tamanho de Partículas por espalhamento de laser é feita através de um equipamento com um sistema de detectores que detectam o espalhamento frontal, lateral e posterior do laser. A fonte de luz é o laser hélio-neônio, cujo comprimento de onda define a faixa de tamanho de partícula que o aparelho mede. Para uma medição correta as partículas devem estar bem dispersas e o fluido dispersante deve ser adequado.

Para a análise foi utilizado um difratômetro Mastersizer 3000 (Malvern Instruments), água como meio de dispersão, silicato de sódio como dispersante e o auxílio de ultrassom para desaglomeração.

4.4.7 Área de Superfície Específica

A área de superfície específica foi determinada por análises de adsorção de N_2 segundo o método BET (Brunauer, Emmett e Teller). A área de superfície específica de um material depende fundamentalmente da distribuição de tamanho de partículas, da forma que estas assumem e da porosidade.

A metodologia consiste em duas etapas: (i) uma etapa pré-análise, na qual os vapores atmosféricos adsorvidos superficialmente nas partículas são removidos aquecendo-se a amostra em ambiente de baixa pressão; e (ii) em seguida, um gás adsorvente (N_2) na temperatura do nitrogênio líquido é adicionado em doses incrementais, as quais são registradas em função da pressão presente naquela temperatura dando origem as isotermas de adsorção.

O tratamento térmico anterior a análise foi realizado a 250°C numa unidade VacPrep 061 (Micromeritics) e as medidas foram realizadas num equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser (Micromeritics).

4.4.8 Espectroscopia de Impedância

A impedância das amostras foi determinada antes e depois dos testes de sinterização *flash* usando o impedancímetro Solartron 1260. Foi utilizado um sinal alternado de frequência entre 1 a 10^6 Hz e 0,3V de amplitude. As medidas foram registradas pelo software SMarT e plotadas no software ZView para normalizar o diagrama de impedância. Todos os diagramas foram obtidos a 550°C e foram normalizados pelo fator de forma (área transversal/comprimento) da amostra.

4.4.9 Picnometria a Hélio

A técnica de picnometria a gás determina a densidade real de um sólido por variação da pressão de um gás numa câmara de volume conhecido. Utiliza-se o gás nobre Hélio devido à sua inércia e pequeno raio atômico, o que facilita a penetração nos poros da amostra.

O picnômetro possui duas câmaras de volume conhecido, câmara amostral e a câmara de expansão. A câmara amostral é pressurizada até uma pressão pré-determinada e então a válvula que conecta as câmaras é aberta e ocorre um abaixamento da pressão. Pela variação, é possível determinar o volume ocupado pela amostra e com os dados da massa da amostra, a densidade real é calculada [94].

Antes da análise, a amostra, já na câmara amostral, passou por uma etapa de desgaseificação que consistiu em repetidas purgas (200) com o gás Hélio, o que visava remover a umidade e impurezas adsorvidas.

As medidas de densidade por Picnometria a Hélio foram realizadas no aparelho AccuPycII 1340 (Micromeritics).

4.4.10 Dilatometria

A dilatometria é o método para determinação de mudanças dimensionais altamente precisas quando a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura (aquecimento e/ou resfriamento), sendo que a pressão exercida na amostra é desprezível.

Testes de dilatometria foram feitos no dilatômetro DIL 402C marca Netzsch.

Pastilhas cilíndricas de 8 mm de diâmetro e 10 mm de altura foram conformadas e submetidas a um programa de aquecimento com rampa de 2°C/min e patamar a 1550°C por 1 hora, seguido do resfriamento a 20°C/min. O aquecimento foi feito em ar, simulando uma sinterização em forno.

4.4.11 Sinterização convencional

Um teste preliminar de sinterização foi feito em forno convencional com a programação de aquecimento de 1700°C por 2h com o objetivo de criar um parâmetro de comparação para as amostras obtidas nos testes de sinterização *flash* e verificar a estabilidade do material após aquecimento a altas temperaturas (>1650°C).

A pastilha foi sinterizada em forno em contato com ar atmosférico, encapsulada por cadinhos de alumina e envolta pelo pó de beta-alumina com o objetivo de evitar as perdas de sódio à alta temperatura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PREPARAÇÃO DO PÓ CERÂMICO

5.1.1 Obtenção da Beta-Alumina e Segregação de Superfície

Os diferentes pós preparados pelo método dos precursores poliméricos foram submetidos à difração de raios X (DRX) para análise das fases formadas e as suas áreas de superfície específica (BET) foram determinadas para a avaliação da segregação de superfície.

Amostras com maior segregação de aditivos na superfície apresentam partículas menores, o que gera valores de áreas de superfície específica maiores. É esperado que com o aumento da concentração do aditivo os pós apresentem área de superfície específica cada vez maior.

A variação das áreas superficiais dos pós queimados a 650°C, chamados pós precursores (P650), e dos pós queimados a 1250°C (P1250) está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Áreas superficiais dos pós preparados antes de depois da queima a 1250°C.

Amostra	Proporção Mg	Área (m ² /g)	
		P650	P1250
A10N2	0	52,7	10,2
A10N2M0,5	0,5	61,1	33,9
A10N2M1	1	45,5	4,0
A10N2M1,5	1,5	54,7	18,6
A10N2M2	2	65,6	20,0

A variação da área de superfície específica com o aumento da concentração de aditivo não se comporta conforme o esperado, o que indica que o aumento da quantidade de Mg nesse sistema não resulta em uma segregação cada vez maior na superfície, como supunha-se. De fato, se analisadas as fases identificadas por DRX é possível constatar que uma vez modificada a concentração do aditivo, as fases obtidas são diferentes, Tabela 3.

Tabela 3. Fases identificadas por DRX nas amostras preparadas.

Amostra	[Mg]	Fases Identificadas	
A10N2	0	β'' -alumina não-estequiométrica	$\text{Na}_{1,71}\text{Al}_{11}\text{O}_{17}$
		β -alumina	$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$
		Aluminato de sódio	NaAlO_2
A10N2M0,5	0,5	Termonatrita	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
		β'' -alumina	$\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$
		Bayerita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
		Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$
		Brucita	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
A10N2M1	1	β'' -alumina	$\text{MgNa}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$
		β -alumina	$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$
		Aluminato de sódio	NaAlO_2
A10N2M1,5	1,5	β'' -alumina	$\text{Na}_{1,71}\text{Al}_{11}\text{O}_{17}$
		β -alumina	$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$
		Espinélio	MgAl_2O_4
A10N2M2	2	Termonatrita	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
		Espinélio	MgAl_2O_4
		Bayerita	$\text{Al}(\text{OH})_3$

Fases cristalinas diferentes apresentam diferentes morfologias e, por consequência, diferentes áreas de superfície específicas. Portanto, tal comparação de áreas não é plausível para avaliação da segregação na superfície.

Nesse sistema, o aumento da concentração de magnésio favorece a formação da fase espinélio. Isso pode ser resultado de um excesso de magnésio que a rede cristalina da beta-alumina não consegue acomodar, resultando na formação de uma segunda fase. Outra possibilidade é que o espinélio seja uma fase de mais baixa energia, portanto, mais estável que a beta-alumina e uma vez magnésio presente em quantidade ideal, sua formação será preferencial, conforme visto nas amostras A10N2M1,5 e A10N2M2, onde todo o magnésio encontra-se na forma de espinélio.

Já a diminuição na concentração de magnésio parece deixar a amostra instável a altas temperaturas, decompondo-se em outras fases. Como é sabido, a β'' -alumina transforma-se irreversivelmente em β -alumina e NaAlO_2 a temperaturas acima de 1450°C . Mesmo que a temperatura de queima (1250°C) tenha sido mais baixa que a temperatura de decomposição, deve-se lembrar que, devido ao método de obtenção, trata-se de um material finamente particulado e de alta área de superfície específica e o seu comportamento pode se distanciar do comportamento conhecido de partículas mais grosseiras.

Sendo assim, o estudo do fenômeno de segregação de superfície torna-se inviável para o sistema beta-alumina/Mg pela avaliação das áreas de superfície específica. A brusca mudança das fases obtidas sugere que se o fenômeno de segregação ocorre, sua extensão deve ser bem limitada, em torno na composição ideal $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$.

Das amostras obtidas, a melhor composição foi apresentada pela amostra A10N2M1, uma mistura das fases β e β'' -alumina e uma pequena contaminação com NaAlO_2 . Essa amostra foi escolhida para ser utilizada nos estudos de sinterização *flash* da beta-alumina^{viii}. Qualquer referência posterior

^{viii} O termo *beta-alumina* por extenso será utilizado para não fazer distinção entre as estruturas cristalinas (β e β'') ou para referir-se a uma mistura das duas fases.

ao material de trabalho será referente à amostra A10N2M1 e a sua caracterização completa está apresentada no item a seguir.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA A10N2M1

5.2.1 Fluorescência de raios X e Difração de raios X

O pó cerâmico foi preparado com estequiometria correspondente ao máximo de teor de Mg como aditivo, correspondente a fórmula química $\text{MgNa}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$. A estequiometria final do pó obtido a 1250°C (P1250) foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X (FRX) e está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Composição química do P1250 obtida por FRX.

	Óxido	% em massa	Proporção Molar dos cátions
P1250	Na_2O	10,6	2
	MgO	7,19	1
	Al_2O_3	81,5	10

A proporção molar dos cátions foi mantida no produto final, o que demonstra o controle estequiométrico alcançado pelo método dos precursores poliméricos. P1250 apresentou em sua composição β e β'' -alumina e também o aluminato de sódio. O difratograma está apresentado na Figura 28 e as fases cristalinas identificadas na Tabela 5.

Tabela 5. Fases identificadas no difratograma de raios X da amostra P1250.

nº ICCD	Composto	Fórmula Química
01-076-0602	β'' -alumina	$\text{MgNa}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$
00-021-1096	β -alumina	$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$
00-033-1200	Aluminato de sódio	NaAlO_2

Figura 28. Difratograma do pó P1250.

Fonte: Elaborada pela autora.

A coexistência das fases β e β'' -alumina está de acordo com o diagrama de fases do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ da página 34. Apesar da presença da fase NaAlO_2 , a maior parte da amostra corresponde a beta-alumina, conforme mostrado pela quantificação feita pela técnica de Rietveld (cálculo das proporções em massa). Os resultados mostraram que a fase majoritária é a β'' -alumina, seguida pela β -alumina e o NaAlO_2 corresponde a menos de 3% da amostra, Tabela 6.

Tabela 6. Proporção em massa das fases detectadas na amostra.

Composto	Fórmula química	Proporção mássica (%m)
β'' -alumina	$\text{MgNa}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$	68,2
β -alumina	$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$	29,2
Aluminato de sódio	NaAlO_2	2,6

5.2.2 Análises Térmicas

As fases cristalinas só puderam ser identificadas depois do tratamento térmico a 1250°C (P1250), antes disso o pó P650 apresenta-se amorfo. Para acompanhar as transformações do pó durante o aquecimento, foram obtidas as curvas das análises termogravimétrica (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da amostra P650, Figura 29.

Figura 29. Análise termogravimétrica e termodiferencial do pó P650.

Fonte: Elaborada pela autora.

São três as principais transformações observadas, sendo que a última ocorre por volta de 1170°C, a qual acredita-se ser a temperatura de obtenção de beta-alumina.

A grande perda de massa observada até 800°C deve-se à evaporação de água adsorvida na superfície, eliminação de moléculas de CO₂ provenientes de grupos carbonato adsorvidos e também a eliminação de carbono residual. A eliminação de carbono adsorvido a temperaturas mais altas como 800°C pode parecer absurda, mas como mostrado por Gouvêa *et al.* [95], quando a energia de superfície do material é alta, o material tende a adsorver fortemente grupos da atmosfera mesmo a temperaturas nas quais esses normalmente já teriam sido eliminados.

A partir de 900°C não observa-se mudança significativa na massa da amostra e a 1170°C aparece o sinal relativo a transformação de fase da beta-alumina, o que foi confirmado pela análise de DRX a temperatura variável.

5.2.3 Difração de raios X a temperatura variável

Na tentativa de tentar identificar as transformações intermediárias observadas nas análises térmicas, um tratamento térmico do pó P650 foi acompanhado de análises de DRX *in situ* a cada 100°C. Os resultados da análise de DRX estão apresentados na Figura 30 comparados com o difratograma do pó P1250, bem como difratogramas obtidos a temperatura ambiente antes (T.A.1) e depois (T.A.2) do aquecimento.

Figura 30. Difratoograma de raios X da amostra P650 a diferentes temperaturas (..... beta-alumina e _____ NaAlO_2).

Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com o difratograma, é possível visualizar o surgimento de alguns picos característicos semelhantes a ambas as estruturas de beta-alumina desde 600°C, porém as duas fases de beta-alumina só puderam ser identificadas pelo software de análise a partir de 1100°C.

O difratograma inicial a temperatura ambiente (T.A.1) chama atenção pelos dois picos intensos em 18 e 20° que desaparecem nos difratogramas seguintes. Esses picos são característicos da fase $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, uma fase hidratada que pode ter surgido na superfície do pó devido à adsorção de água causada pelo tempo de exposição à atmosfera. Pode-se observar que os picos desaparecem uma vez que a amostra é aquecida.

5.2.4 Determinação da área de superfície específica, Granulometria, Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de Infravermelho

Materiais produzidos pelo método dos precursores poliméricos têm como característica ser finamente particulados, e conseqüentemente apresentam elevadas áreas de superfície, o que aumenta a contribuição da energia de superfície para energia livre total. Vários artifícios são adotados pelo material na tentativa de diminuir essa contribuição, como por exemplo: aglomeração de partículas e adsorção de água e outros grupos presentes na atmosfera.

Essas características foram observadas no pó de beta-alumina e estão mostradas a seguir.

Tanto P650 quanto P1250 conforme esperado apresentam uma elevada área de superfície específica, especialmente o pó queimado a alta temperatura, Tabela 7.

Tabela 7. Área de superfície específica.

Amostra	Área de superfície específica
P650	45,5 m ² /g
P1250	4,0 m ² /g

Altos valores de área específica são consequência de partículas finamente distribuídas, o que é característico da síntese pelo método dos precursores poliméricos. Não obstante, essas partículas tendem a se aglomerar para diminuir a área superficial e, com isso, a contribuição da energia de superfície para a energia livre total. De fato, é possível ver que pela técnica de granulometria a laser o tamanho médio de partícula estimado em 63 μm , Figura 31, é bem maior do que as partículas observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 32.

Figura 31. Análise de granulometria a laser dos pós P650 e P1250.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 32. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de varredura: a) P650 e b) P1250.

Fonte: Elaborada pela autora.

A presença de aglomerados como os observados na Figura 32 pode mascarar a análise de granulometria a laser. É possível observar aglomerados de partículas que são ordens de grandeza maiores que as partículas que os compõem. A aglomeração de partículas é uma alternativa para diminuição da energia livre total, substituindo interfaces sólido-gás de alta energia por interfaces sólido-sólido de menor energia.

Em algumas regiões do pó P1250 pode-se observar a morfologia característica da beta-alumina que são partículas no formato de hexágonos, Figura 33.

Figura 33. Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de P1250 com partículas hexagonais destacadas.

Fonte: Elaborada pela autora.

Além da aglomeração das partículas, materiais com valores altos de área superficial costumam ter uma superfície bastante reativa e absorver umidade e outros grupos da atmosfera. A adsorção de grupos é uma tentativa de diminuir a energia livre do material, uma vez que os átomos da superfície não estão em um estado de equilíbrio por não possuírem o número ideal de ligações químicas. Navrotsky *et al.* [96] mostrou que a energia de superfície de óxidos metálicos chega a ser 25% menor quando a superfície está hidratada.

A análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) por refletância difusa (DRIFT) permitiu a identificação de grupos químicos ligados à superfície do material. O espectro de infravermelho está mostrado na Figura 34 e as bandas características de todos os grupos estão apresentadas na Tabela 8.

Figura 34. Espectro de infravermelho das amostras P650 e P1250.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 8. Principais bandas identificadas no espectro de FTIR.

Bandas Observadas (cm⁻¹)	Ligação Química Correspondente
3655	O-H
2330	-C=O
2125	-C=O
1470	-COO ⁻
1250	-COO ⁻
1035	O-H
840	Al-O

A superfície do material apresenta diferentes grupos adsorvidos provenientes da atmosfera. É possível observar uma banda na frequência característica de grupos –OH ligados à superfície, bem como água no estado líquido. Grupos –CO e carbonatos também são observados de 2330 a 1470 cm^{-1} . Finalmente, a ligação metal-oxigênio é observada na banda próxima a 840 cm^{-1} [97].

A fim de avaliar a estabilidade do pó P1250 com o passar do tempo, a análise FTIR foi repetida 2 meses e um ano após a síntese. O espectro comparando a análise inicial (5 dias depois da síntese) e as duas repetições está mostrado na Figura 35 e as bandas identificadas na Tabela 9.

Figura 35. Espectro de infravermelho da amostra P1250 após 5 dias, 2 meses e 1 ano de sintetizada.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 9. Principais bandas identificadas no espectro de FTIR da amostra P1250.

Bandas Observadas (cm⁻¹)	Ligação Química Correspondente
3650	O-H
3315	O-H
2492	-C=O
2344	-C=O
2125	-C=O
1427	-COO ⁻
1068	O-H
753	Al-O

Um ano após a síntese, o material absorveu uma quantidade razoável de água e CO₂ da atmosfera saturando a sua superfície com grupos –OH, –CO e –CO₂. A mudança é facilmente percebida pelo acentuamento de uma banda muito característica em 3650 cm⁻¹.

Como previamente discutido, a adsorção de grupos é uma tentativa de estabilização da superfície do material, ou seja, diminuição da energia nessa região. A mudança do espectro de infravermelho indica ligações fortes com grupos –OH e a reação química da superfície dando origem a grupos adsorvidos. Os picos observados no DRX a alta temperatura identificados como uma fase de alumina hidratada na Figura 30 podem ser a consequência da acentuada adsorção de água.

Devido à acentuada absorção de grupos da atmosfera pelo material, o pó P1250 utilizado nos testes de sinterização foi queimado imediatamente antes da sinterização para evitar a contaminação da superfície e consequências que isso poderia acarretar na densificação do material.

5.2.5 Sinterização da beta-alumina

A densidade de P1250 determinada por picnometria de Hélio é de 3,23 g/cm³, coerentemente com a literatura (3,25 g/cm³) [10].

P650 apresentou uma considerável retração até 1050°C (T*), porém acima dessa temperatura nenhuma retração significativa foi observada. Além disso, o perfil obtido para o P1250 se assemelha à parte final da curva de P650 (em destaque), Figura 36.

Fonte: Elaborada pela autora.

A proximidade de T* com a temperatura de formação da beta-alumina pode significar que uma vez que ocorre a transição de fase, nenhuma retração significativa é observada no sistema.

A densidade relativa (obtida geometricamente) para a pastilha P650 antes e depois da dilatometria está mostrada na Tabela 10.

Tabela 10. Densidade relativa da pastilha em relação a densidade do pó.

Pastilha P650	Densidade relativa (%)
Verde	42
Após dilatometria	60

Uma possível explicação para uma baixa densificação do material são os grandes aglomerados observados por MEV, que não permitem uma melhor acomodação das partículas e impedem a densificação da amostra.

Para melhorar a sinterabilidade do material diminuindo o tamanho das partículas, o pó P1250 foi moído por quatro horas (4000 rpm) em etanol, Figura 37. A interação entre as partículas se mostrou bem frágil, pois uma hora após o início da moagem a redução do tamanho médio de partícula já foi significativa.

Figura 37. Granulometria de acompanhamento da moagem do pó P1250.

Fonte: Elaborada pela autora.

A moagem das partículas causou um aumento na área de superfície específica do material para $21,1 \text{ m}^2/\text{g}$ e resultou em partículas de 200-500 nm, conforme a Figura 38.

Figura 38. Micrografia do pó moído: a) pó disperso; b) pastilha.

Fonte: Elaborada pela autora.

Pastilhas preparadas com o pó desaglomerado foram novamente submetidas ao teste de dilatometria (Figura 39) e apresentaram retração e densidade mais promissoras em relação ao pó não moído. Os valores de densidade estão apresentados na Tabela 11.

Figura 39. Curva de dilatometria da pastilha preparada com pó moído.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 11. Valores de densidade das pastilhas verde e após dilatometria em relação à densidade do pó.

Pastilhas	Densidade relativa (%)
Verde	61
Após dilatometria	88

A seguir na Figura 40, estão as imagens obtidas por MEV da pastilha do pó moído após a sinterização em dilatômetro. O material apresenta-se parcialmente densificado, apresentando bastante porosidade. Na superfície externa observam-se hexágonos característicos da estrutura cristalina da beta-alumina.

Figura 40. Micrografia do pastilha após dilatometria: a) fratura (centro); e b) superfície externa.

Fonte: Elaborada pela autora.

Para aumentar a densificação do material e verificar sua composição após aquecimento a altas temperaturas ($>1650^{\circ}\text{C}$), o mesmo foi submetido a uma sinterização em forno convencional 1700°C por 2h.

Na Figura 41 pode-se ver a diferença da distribuição de poros da pastilha sinterizada no dilatômetro e da pastilha sinterizada no forno.

Figura 41. Micrografias mostrando a distribuição de poros no centro das pastilhas: a) amostra do teste de dilatométrica; b) amostra do teste de sinterização convencional.

Fonte: Elaborada pela autora.

A amostra sinterizada em forno convencional apresentou uma menor distribuição de poros pelo material, ou seja, um aumento de 150°C favoreceu a densificação do material e a maior eliminação de porosidade.

As densidades relativas obtidas nos dois casos estão comparadas na Tabela 12, a seguir.

Tabela 12. Valores de densidade das pastilhas após testes de sinterização por dilatométrica e em forno convencional.

Método	Densidade relativa (%)
Dilatometria	88
Forno	90

A análise de DRX, Figura 42, indica que a amostra não apresentou decomposição das fases de beta-alumina pela perda de sódio a altas temperaturas e apresenta as mesmas fases iniciais ao final da sinterização.

Figura 42. Difratograma da pastilha após teste de sinterização convencional (picos assinalados como MEV correspondem ao material utilizado como recobrimento metálico necessário para as obtenção das micrografias).

Fonte: Elaborada pela autora.

O detalhe de regiões densas nas micrografias obtidas por MEV permite a observação do empilhamento de estruturas hexagonais em camadas que são características da beta-alumina, Figura 43.

Figura 43. Destaque área densa mostrando camadas da beta-alumina (fratura no centro da pastilha).

Fonte: Elaborada pela autora.

5.3 ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO *FLASH* DA BETA-ALUMINA

Para determinar a temperatura do forno (T_0) a ser utilizada nos testes de sinterização *flash*, a condutividade uma pastilha verde (60% densidade teórica) de beta-alumina foi medida por espectroscopia de impedância entre 350 e 700°C, conforme apresentado na Figura 44.

Figura 44. Resistividade a verde de uma amostra de beta-alumina.

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 44 o eixo vertical corresponde a resistividade total da amostra.

Foi mostrado por Bichaud *et al.* [74] e Steil *et al.* [98] que se a resistividade total de uma amostra de zircônia é menor do que 400 Ω .cm, o uso de campos elétricos de magnitude de 100 a 150 V/cm são suficientes para promover a sinterização *flash* em poucos segundos (tempo de espera Δt).

Esperando um comportamento semelhante da beta-alumina, a temperatura de 550°C foi escolhida como T_0 .

Os dados da Figura 44 pode ser plotados na forma de condutividade (Figura 45) para calcular os parâmetros da equação de Arrhenius (5-A). Assim

pode-se calcular a energia de ativação (E_a) para condutividade da beta-alumina.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/RT) \quad (\text{Eq. 5-A})$$

σ - condutividade (S/cm)

σ_0 - constante pré-exponencial

E_a - energia de ativação (eV)

R - constante dos gases perfeitos (0,0000862 eV/K)

T - Temperatura absoluta (K)

Figura 45. Gráfico de Arrhenius para condutividade a verde da beta-alumina.

Fonte: Elaborada pela autora.

A energia de ativação da beta-alumina calculada (0,37 eV) está de acordo com os valores encontrados na literatura para beta-alumina policristalina (0,2-0,4 eV) [44].

Uma vez definida T_0 para a sinterização *flash*, foram estabelecidas as condições para os testes. Todos os experimentos de sinterização *flash* foram feitos utilizando pastilhas do pó de beta-alumina P1250 moída, sinal de frequência alternada (1000Hz) e temperatura do forno (T_0) igual a 550°C.

O tempo esperado até o aumento de corrente *flash* é chamado de tempo de espera (Δt) e sua medida precisa de uma definição arbitrária: nesse trabalho Δt foi definido como o tempo necessário para a densidade de corrente alcançar o valor de 2 A/cm^2 , pois esse é um valor relativamente baixo comparado às densidades de corrente que podem ser conseguidas com a sinterização *flash*, porém alto se comparada às correntes iniciais que normalmente estão abaixo de $0,5 \text{ A/cm}^2$.

As amostras que apresentaram um aumento da corrente desde o início da aplicação do campo elétrico não foram limitadas pelo tempo de espera, ou seja, o campo foi aplicado até que fosse observado o aumento súbito de corrente característico do fenômeno *flash*. Já para as amostras que não apresentaram nenhum aumento de corrente, a aplicação do campo elétrico foi limitada a 600s.

A nomenclatura escolhida para as amostras resume as informações de material de eletrodo utilizado, magnitude do campo elétrico e atmosfera utilizada, por exemplo: a amostra PT-100-AR foi realizada com platina (Pt) como material de eletrodo, campo elétrico igual a 100 V/cm em atmosfera de ar.

Na Tabela 13 as amostras estão apresentadas na ordem em que aparecem apresentadas no texto, com informações sobre suas condições de teste e se foi observado o aumento de corrente *flash*.

Tabela 13. Condições dos ensaios para estudo da sinterização *flash* da beta-alumina.

Amostras	Atmosfera	Eletrodo (camada)	σ_{inicial} (S/cm)	σ_{final} (S/cm)	Campo elétrico (V/cm)	Flash ?
PT-100-AR	ar	Pt	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	100	✗
AG-100-AR	ar	Ag	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	100	✓
AG-100-ARG	Argônio	Ag	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	100	✓
AG-120-ARG	Argônio	Ag	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	120	✓

5.3.1 Amostra PT-100-AR

O primeiro teste de sinterização *flash* foi realizado em ar atmosférico utilizando o material de eletrodo padrão que é comumente utilizado na sinterização *flash*, a platina (Pt).

O fenômeno *flash* não é observado, pois não há reação eletroquímica reversível entre a platina e um condutor iônico de sódio como a beta-alumina. Sendo assim, nenhuma corrente passa pela amostra e a densidade de corrente diferente de zero mostrada na Figura 46 é o ruído do equipamento de análise.

Figura 46. Evolução da densidade de corrente para a amostra PT-100-AR.

Fonte: Elaborada pela autora.

A incompatibilidade da platina com o eletrólito de beta-alumina no teste de sinterização era esperada, uma vez que o mecanismo de troca de portadores de carga promovido pela platina nos condutores de vacâncias de oxigênio não é viável para um condutor catiônico como a beta-alumina.

Raj *et al.* [61] já havia citado a importância da reação de eletrodo para a condutividade de cerâmicas uma vez que a corrente externa sempre é carregada por íons, ressaltando a preocupação com eletrodos bloqueadores e não bloqueadores.

Os diagramas de impedância para a pastilha PT-100-AR obtidos a 550°C estão apresentados na Figura 47.

Figura 47. Diagramas de impedância da amostra PT-100-AR a 550°C antes e depois do experimento de sinterização flash. Os números indicam o expoente do valor de frequência do sinal aplicado ($f=10n$ Hz).

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 47 R_T representa a resistividade total da amostra, isto é, a soma das contribuições do grão (R_g) e do contorno de grão (R_{cg}).

Os diagramas obtidos para a beta-alumina não apresentam o perfil característico de semicírculos como mostrado na Revisão Bibliográfica, página 49. Isso acontece quando a amostra é muito condutora e a resistência associada à reação de eletrodo é muitas vezes maior que a resistência associada ao grão e ao contorno de grão (assinalado no espectro como R_T).

Nesses casos a informação que pode ser obtida do gráfico é o valor da resistência total da amostra R_T que tem magnitude igual ao valor onde a curva corta o eixo real (Z'). 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 reações de eletrodo.

Antes do experimento de sinterização *flash* a resistividade total da amostra (R_{Ti}) é por volta de 400 Ω .cm. A resistência total da amostra depois do experimentos (R_{Tf}) praticamente duplicou, o que confirma que nenhuma reação eletroquímica reversível acontece e uma vez submetida à polarização a interface fica ainda mais resistiva.

5.3.2 Amostra AG-100-AR

Como discutido no item anterior, Pt é incompatível para condutores iônicos como beta-alumina e cerâmicas do tipo LiSiCON, nos quais o portador de carga não é o íon O^{2-} . Um novo material de eletrodo foi escolhido por ser compatível com a estrutura da beta-alumina no que diz respeito a troca iônica: a prata (Ag).

Dois fatores suportam a escolha da prata como material de eletrodo para a beta-alumina: (i) a prata é relatada na literatura como um bom eletrodo para medidas elétricas da Ag-beta-alumina [29]; e (ii) como consequência da alta mobilidade de cátions da beta-alumina, os cátions próximos às zonas de condução podem ser substituídos sem prejudicar a estrutura do material, segundo a equação (5-B) a seguir [10]:

Além disso, Na^+ e Ag^+ apresentam valores de condutividade e difusão iônica bem próximos se comparados aos outros cátions que podem substituir o sódio na beta-alumina, Figura 48.

Figura 48. (a) Dependência da condutividade com a temperatura para várias beta-aluminas ; (b) Auto-difusão de vários cátions em beta-aluminas substituídas.

Fonte: (a) Collongues *et al.*, 1984 [8]
(b) Yung-Fang Yu *et al.*, 1967 [99]

Na literatura há relatos do preparo de Ag-beta-alumina por troca iônica a partir da Na-beta-alumina [29,99-101]. Baseando-se nesses textos, esperava-se que a camada de prata realizasse uma troca iônica com os íons Na^+ da estrutura de beta-alumina, promovendo o intercâmbio de portadores de carga entre eletrodo e eletrólito e permitindo, assim, a passagem de corrente.

Desde o início da polarização, Figura 49, observa-se um aumento lento e constante da densidade de corrente até que, por volta de 800s, observa-se o aumento de corrente *flash*, o que se deve à abrupta diminuição da resistência da amostra.

Figura 49. Evolução a) da densidade de corrente; b) da potência dissipada; c) do campo elétrico e; d) da temperatura durante o teste de *flash* na amostra AG-100-AR.

Fonte: Elaborada pela autora.

A fonte de energia foi programada para desligar o fornecimento uma vez que a densidade de corrente atingisse $10 A/cm^2$, por isso o campo elétrico é interrompido por volta de 900s. Além disso, pode-se observar um aumento da temperatura da amostra gerado pelo efeito Joule resultante da passagem de corrente através da pastilha [102].

Os diagramas de impedância da amostra antes e depois do teste de sinterização estão mostrados na Figura 50 e em detalhe na Figura 51.

Figura 50. Diagramas de impedância da amostra AG-100-AR a 550°C antes e depois do experimento de sinterização *flash*.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 51. Detalhe dos diagramas de impedância da amostra AG-100-AR a 550°C antes e depois do experimento de sinterização *flash*. Os números indicam o expoente do valor de frequência do sinal aplicado ($f=10^n$ Hz).

Fonte: Elaborada pela autora.

Apesar da diminuição da resistência da pastilha, a amostra apresentou modificação da sua microestrutura sugerindo modificação na composição do material de trabalho. Partículas no formato de agulha aparecem homogênamamente espalhadas pela pastilha, Figura 52.

Figura 52. Microestrutura resultante do teste com a amostra AG-100-AR (fratura no centro da pastilha).

Fonte: Elaborada pela autora.

Além disso, durante a aplicação do campo elétrico observou-se que a pressão parcial de oxigênio (PO_2) diminuiu consideravelmente, indicando um consumo do O_2 atmosférico pela amostra. A absorção de oxigênio da atmosfera pode ser sido a causa do surgimento de uma microestrutura diferenciada.

Uma análise qualitativa de EDS mostrou que essas partículas têm composição rica em sódio, diferentemente das partículas menores que apresentam composição mais próxima da beta-alumina, Figura 53.

Figura 53. Análise de EDS da amostra AG-100-AR: a) partículas com formato agulha; b) partículas menores (eixo vertical: intensidade do sinal; eixo horizontal: energia em elétrons-volts).

Fonte: Elaborada pela autora.

O surgimento de novas fases depois do teste de sinterização foi evidenciado por uma análise de DRX da pastilha, Figura 54.

Figura 54. Difratograma da fratura no centro da pastilha AG-100-AR após teste de sinterização *flash*.

Fonte: Elaborada pela autora.

5.3.3 Amostra AG-100-ARG

Para evitar a absorção do oxigênio do ar pela amostra e manter a composição química e a morfologia inalteradas, um gás inerte (Argônio) foi purgado antes e durante o teste de sinterização *flash* e também durante as medidas de impedância.

Desde o início da aplicação do campo elétrico, a corrente aumentou lentamente por cerca de 500 segundos até que o aumento de corrente *flash* ocorresse. O processo também foi acompanhado por um aumento de temperatura de 100°C, Figura 55.

Figura 55. Evolução a) da densidade de corrente; b) da potência dissipada; c) do campo elétrico e; d) da temperatura; durante o teste de *flash* na amostra AG-100-ARG.

Fonte: Elaborada pela autora.

Em atmosfera de argônio, o aumento de corrente *flash* ocorreu após um período de espera de 500s, ou seja, 300s mais curto que a amostra AG-100-AR, mesmo que as duas amostras possuissem espessuras iniciais similares. Não obstante, esse período de espera ainda é considerado longo para uma sinterização do tipo *flash*, que normalmente ocorre de 5 a 20s.

Na Figura 56 pode-se observar a redução da resistência da amostra após o *flash* em relação à resistência inicial. A região de frequência 10^6 Hz do diagrama de impedância após a sinterização se apresenta na forma de um prolongamento quase vertical originado nos valores positivos de Z imaginário (Z''). Esse tipo de comportamento do espectro se deve aos efeitos de indutância da montagem experimental, que afetam o diagrama de impedância quando a resistência da amostra é consideravelmente baixa.

Figura 56. Diagramas de impedância da amostra AG-100-ARG a 550°C antes e depois do experimento de sinterização *flash*. Os números indicam o expoente do valor de frequência do sinal aplicado ($f=10^n$ Hz).

Fonte: Elaborada pela autora.

A microestrutura da amostra AG-100-ARG também apresentou alteração na morfologia inicial. Observou-se o surgimento de uma fase aparentemente bastante densa e com composição química diferenciada, como pode-se ver na micrografia abaixo, Figura 57.

Figura 57. Microestrutura do centro da pastilha resultante do teste com a amostra AG-100-ARG.

Fonte: Elaborada pela autora.

A análise de EDS mostra que a região escura observada na micrografia é uma fase de composição bastante divergente da beta-alumina, sendo rica em sódio e oxigênio, Figura 58a. A outra região (Figura 58b) apresenta composição e morfologia condizentes com a beta-alumina.

Figura 58. Micrografias e análise qualitativa de EDS da amostra AG-100-ARG: a) região escura; b) região clara.

Fonte: Elaborada pela autora.

O surgimento de uma segunda fase pode ser resultado do longo tempo de aplicação de campo elétrico (Δt) até o *flash* nessas condições. É sabido que a beta-alumina é uma fase metaestável que é suscetível a decomposição quando aquecida a altas temperaturas (instabilidade térmica) se não bem estabilizada com aditivos.

5.3.4 Amostra AG-120-ARG

Para estudar a influência de E_0 na sinterização *flash* da beta-alumina, provocando o *flash* em um tempo de espera curto (5-20s) como também melhorar a densificação e homogeneidade de microestrutura e composição química, a amostra foi submetida a um campo elétrico ligeiramente maior (120 V/cm). O fenômeno *flash* foi observado em menos de 15s de aplicação de tensão e a corrente atingiu uma densidade de 10 A/cm^2 , Figura 59.

Figura 59. Evolução da densidade de corrente para a amostra AG-120-ARG.

Fonte: Elaborada pela autora.

Sabendo-se que essas condições proporcionavam uma sinterização com Δt reduzido, o experimento foi repetido visando-se uma maior densificação do material. A programação foi alterada para manter a densidade de corrente em 10 A/cm^2 por 140 segundos após o *flash*, Figura 60. Verificou-se que a aplicação de corrente *pós-flash* além de densificar o material, não provocou mudanças na composição do mesmo.

Figura 60. Evolução a) da densidade de corrente; b) da potência dissipada; c) do campo elétrico e; d) da temperatura; durante o teste de *flash* na amostra AG-120-ARG.

Fonte: Elaborada pela autora.

A variação de temperatura da amostra foi a maior já observada ($\Delta T=200^{\circ}\text{C}$), mesmo que o período total de aplicação de tensão tenha sido o mais curto em comparação com as amostras AG-100-AR e AG-100-ARG.

Observou-se que a maior variação do campo elétrico aplicado se dá nos primeiros 20s da aplicação do campo, o que é diretamente relacionado com a variação da resistência total da amostra. Daí é possível concluir que a maior parte da diminuição de R_T se dá durante o *flash* e muito pouco durante o patamar de densidade de corrente.

Os diagramas de impedância para a amostra AG-120-ARG antes e depois do *flash* estão apresentados na Figura 61. Após a sinterização *flash*, a amostra AG-120-ARG apresenta uma resistividade consideravelmente pequena (abaixo de $10 \Omega \cdot \text{cm}$).

Figura 61. Diagramas de impedância da amostra AG-120-ARG a 550°C antes e depois do experimento de sinterização *flash*. Os números indicam o expoente do valor de frequência do sinal aplicado ($f=10^n \text{ Hz}$).

Fonte: Elaborada pela autora.

Mesmo com a redução significativa da resistência, a densidade relativa da amostra é baixa para materiais sinterizados (88%), indicando que a programação da sinterização *flash* ainda pode ser otimizada para alcançar uma melhor densificação. A amostra apresentava condutividade final de $0,12 \text{ S/cm}$ (550°C). Para comparações, o valor da literatura para condutividade de β'' -alumina policristalina é $0,2\text{-}0,4 \text{ S/cm}$ a 300°C [4,26,38,39].

Além da baixa impedância, outra característica importante dessa amostra é que a microestrutura apresenta-se homogênea, sem o surgimento de partículas em formato agulha ou outra morfologia, Figura 62.

Figura 62. Microestrutura resultante do teste com a amostra AG-120-ARG (centro da pastilha).

Fonte: Elaborada pela autora.

A análise de DRX comprova que não há o surgimento de outras fases e apresenta picos relativos a prata do material de eletrodo, Figura 63.

Figura 63. Difratoograma da pastilha AG-120-ARG após a sinterização *flash*.

Fonte: Elaborada pela autora.

Além disso, uma evidência da troca iônica entre Ag^+ e Na^+ na reação de eletrodo foi constatada pela análise de EDS. Foi obtida uma linha de perfil que passa pela fratura da pastilha de uma extremidade plana a outra, conforme exemplificado no esquema da Figura 64.

Figura 64. Análise de EDS em uma dimensão da pastilha AG-120-ARG mostrando a variação da composição química ao longo da pastilha.

Fonte: Elaborada pela autora.

Conforme esperado, é possível observar que os extremos da pastilha, que estavam em contato com os eletrodos, possuem uma concentração de Ag diferenciada. A Figura 65 mostra em detalhes o aumento da concentração de prata nas proximidades da interface com o eletrodo.

Figura 65. Análise de EDS da amostra AG-120-ARG: sinais relativos à prata (Ag) em detalhe. Dados obtidos em diferentes localizações na amostra : 10 μ m da superfície, 30 μ m da superfície e no centro da pastilha.

Fonte: Elaborada pela autora.

Isso evidencia que nas regiões de contato eletrodo-eletrólito há uma troca iônica entre Ag^+ e Na^+ que possibilita a troca de carga entre elétrons e cátions, fazendo da prata a escolha adequada de material de eletrodo para sinterização *flash* da beta-alumina.

Quanto a modificação química observada nas outras amostras, pode-se propor a hipótese de que um tempo de espera longo, mesmo nas condições ideais para o *flash* (material de eletrodo, temperatura e atmosfera), pode afetar o comportamento de um material metaestável como a beta-alumina, permitindo sua decomposição parcial e o surgimento de novas fases e morfologias como aconteceu na amostra AG-100-ARG. O *flash* com menor Δt da amostra AG-120-ARG permitiu que o material se consolidasse rapidamente, o que impediu a posterior degradação, mesmo que o material continuasse submetido ao campo elétrico por mais um período após o aumento de corrente *flash*.

Sendo assim, a sinterização *flash* de um condutor catiônico como a beta-alumina depende não somente do sucesso da reação de eletrodo, mas também da adaptação às condições metaestáveis do material.

5.3.4.1 Estimativa de temperatura na amostra durante o *flash*

Uma estimativa da temperatura da amostra durante o *flash* foi obtida a partir da energia de ativação obtida experimentalmente para a beta-alumina verde (0,37 eV) a partir da Eq. (5-A), página 90. Os valores de condutividade foram calculados a partir da resistência total da amostra obtida pela Lei de Ohm e normalizados pelo fator de forma da amostra, equação (5-C):

$$R(\Omega) = \frac{E_0(V)}{I(A)} \quad (\text{Eq. 5-C})$$

A Figura 66 relaciona a temperatura da amostra estimada a partir dos dados da variação de condutividade durante o *flash* com a evolução de corrente. É possível perceber que a temperatura tem uma grande variação em apenas alguns segundo que não é percebida pelo termopar da montagem experimental, que só mostra um aumento de 200°C.

Figura 66. Comparação entre a evolução de corrente do *flash* e a estimativa de temperatura da amostra AG-120-ARG.

Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com a aproximação usada, a temperatura deve ter atingido temperaturas similares às aquelas dos testes de dilatométrica o que leva a densidades similares (88%), porém em um período muito mais curto.

A estimativa de temperatura demonstra que na sinterização *flash*, apesar da temperatura do forno ser mais baixa que na sinterização convencional, a temperatura da amostra é tão alta quando a temperatura de sinterização convencional e que a densificação é diretamente ligada ao aquecimento gerado pelo efeito Joule durante a sinterização *flash*, conforme já foi estipulado por Todd *et al.* para outros materiais [103].

5.4 REAÇÃO DE ELETRODO PARA BETA-ALUMINA

Existem dois tipos de reação de eletrodo: o processo faradaico, onde existe transferência de elétrons do circuito externo para o eletrólito, e o não-faradaico, onde não há transferência de elétrons e a interface eletrodo-eletrólito se comporta como um capacitor [37].

O uso de um eletrodo de platina para a beta-alumina pode ser classificado como um processo não-faradaico, onde não há transferência de elétrons e o acúmulo de carga no eletrodo simula um capacitor. Nesse caso não há passagem de corrente, o que impossibilita a sinterização *flash*.

Já com o uso de um eletrodo de prata, a possibilidade de troca iônica entre Ag^+ e Na^+ nas fronteiras do eletrólito com o material de eletrodo caracteriza um processo faradaico do tipo eletrolítico, ou seja, no qual existe troca de elétrons e a reação não-espontânea é forçada a acontecer pela aplicação de um potencial superior ao potencial da célula.

A reação de eletrodo poderia ser descrita pelas semi-reações abaixo:

Uma estimativa do potencial da reação de eletrodo é feito com os potenciais das semi-reações em relação a um eletrodo padrão de Hidrogênio. Sabe-se que existe certa correlação entre esses potenciais e potenciais redox em vidro, meio que simularia melhor a difusão dessas espécies na beta-alumina [104].

A aplicação de uma tensão alternada permitiu a reação eletroquímica reversível de troca de cargas na interface eletrodo-eletrólito e possibilitou a sinterização *flash* da beta-alumina.

Sendo um condutor catiônico, o fluxo de massa na beta-alumina é contrário ao fluxo de elétrons no sistema. Um esquema prático da reação mostrando o fluxo de íons e de elétrons está mostrado na Figura 67.

Figura 67. Esquema de troca de portadores de carga na reação de eletrodo da sinterização *flash* da beta-alumina.

Fonte : Elaborada pela autora.

O sinal aplicado é do tipo alternado, o que faz com que a reação reversível aconteça nos dois sentidos e não substitui o eletrólito de beta-alumina por inteiro com a íon de prata, preservando assim o material de eletrodo e não comprometendo a composição química inicial do eletrólito (apesar de ser esperada uma certa concentração de prata nos extremos que estão em contato com o eletrodo conforme mostrado na página 111).

5.5 INFLUÊNCIA DA REAÇÃO DE ELETRODO NA SINTERIZAÇÃO *FLASH* DA ZIRCÔNIA

Uma segunda demonstração da influência da reação de eletrodo na sinterização *flash* foi demonstrada para a zircônia, um material relativamente bem explorado nesse campo [67,70,74,75,98,102,105].

Sabe-se que a zircônia estabilizada por ítria (Y) é majoritariamente (99%) um condutor de íons O^{2-} (ou vacâncias), porém a sua condutividade iônica é independente da pressão parcial (PO_2) de oxigênio e sim da concentração do dopante [106].

Não obstante, o balanço de massa da reação de eletrodo na sinterização *flash* da zircônia depende da PO_2 segundo a equação (5-G) a seguir:

Se não há oxigênio suficiente na atmosfera para ser consumido pela reação de eletrodo, o material pode se reduzir e mudar o caráter da condutividade na amostra, gerando assim uma alta condutividade eletrônica [102].

Os experimentos de sinterização *flash* com a zircônia foram feitos utilizando pastilhas do pó de zircônia dopada com 8% de ítria (TZ8Y) fornecida pela empresa Tosoh, Japão (tamanho de partícula ~25 nm). A pastilha foi revestida com uma camada da tinta de Pt e foi aplicada uma ligeira pressão suficiente para garantir contato com o eletrodo. Foi utilizado sinal de frequência alternada igual a 1000Hz e T_0 igual a 900°C.

O software de controle da fonte de energia foi programado para cortar o campo aplicado uma vez atingido o valor de densidade de corrente pré-determinado.

Devido a alta condutividade iônica da zircônia a 900°C, a sinterização *flash* acontece quase que instantaneamente assim que um campo elétrico forte começa a ser aplicado, ou seja o período de espera (Δt) tende a zero. Para retardar o fenômeno *flash* e possibilitar a observação da diferença entre os

períodos de espera das diferentes amostras foi utilizado um campo com magnitude moderada (40 V/cm).

Após o *flash*, o forno foi resfriado lentamente mantendo a mesma PO_2 utilizada durante o *flash*, e somente após resfriamento a atmosfera foi restaurada e a amostra recuperada.

Na Tabela 14 estão resumidas as condições utilizadas nos testes de sinterização *flash* da zircônia e o Δt observado.

Tabela 14. Condições dos testes de sinterização *flash* da zircônia.

Amostras	PO_2	Campo elétrico	Flash?	Δt	T alcançada
TZ8Y-[AR]	10^{-2} atm	40 V/cm	✓	51	913
TZ8Y-[10E-4]	10^{-4} atm	40 V/cm	✓	64	921
TZ8Y-[10E-6]	10^{-6} atm	40 V/cm	✓	73	916

A primeira vista, analisando a Figura 68 pode-se supor que quanto menor a quantidade de oxigênio na atmosfera, maior o tempo de espera para o *flash*. Ou seja, o tempo de espera Δt será proporcional à PO_2 da atmosfera.

Figura 68. Evolução da densidade de corrente para as amostras de TZ8Y.

Fonte: Elaborada pela autora.

Porém, quando observadas as micrografias resultantes do *flash*, a imagem obtida para a amostra TZ8Y-[10E-6] diverge do senso comum, pois quanto maior o período de espera, espera-se que as partículas se apresentem mais grosseiras (como, por exemplo, a diferença entre TZ8Y-[AR] e TZ8Y-[10E-4]), Figura 69.

Figura 69. Micrografias após *flash* das amostras: a) TZ8Y-[AR]; b) TZ8Y-[10-4]; c) TZ8Y-[10-6].

Fonte: Elaborada pela autora.

Pode-se elaborar que na amostra TZ8Y-[10E-6] a baixa PO_2 levou a um desequilíbrio no balanço de massa da reação de eletrodo, equação (5-G), o

que fez com que o material se reduzisse, promovendo uma grande condutividade eletrônica no material, o que possibilitou o *flash* observado na Figura 68.

A amostra apresentou uma coloração levemente acinzentada após o *flash*, típica da zircônia reduzida, Figura 70.

Figura 70. Fotografia da amostra TZ8Y-[10E-6].

Fonte : Elaborada pela autora.

As condutividades das amostras determinadas por espectroscopia de impedância estão mostradas na Tabela 15.

Tabela 15. Condutividade determinada por espectroscopia de impedância das amostras antes e depois da sinterização *flash*.

Amostras	σ (S/cm)	
	<i>Antes</i>	<i>Depois</i>
TZ8Y-[AR]	6,92E-03	5,89E-02
TZ8Y-[10E-4]	5,67E-03	7,08E-02
TZ8Y-[10E-6]	4,00E-03	3,08E-02

A condutividade da amostra TZ8Y-[10E-4] apresenta o maior aumento entre as amostras, o que pode ser atribuído à densificação causada pelo maior

crescimento de grão apresentado por essa amostra. De fato, isso é corroborado pelas densidades determinadas após a sinterização *flash* que estão apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16. Densidades relativas das amostras submetidas ao ensaio de sinterização *flash*.

Amostras	Densidade (% teórica)
TZ8Y Pastilha Verde	~50
TZ8Y-[AR]	78
TZ8Y-[10E-4]	83
TZ8Y-[10E-6]	73

Os resultados para as amostras TZ8Y mostram que a reação de eletrodo influencia a sinterização *flash* também para a zircônia. Nesse caso, como dois tipos de condutividade são possíveis (iônica e eletrônica), a PO_2 , que influencia a espontaneidade da reação de eletrodo, define o mecanismo de condução que possibilitará a sinterização *flash*. A condução eletrônica resultou em uma amostra com tamanho de partícula consideravelmente pequeno. Não obstante, maior densificação, condutividade e um tempo de espera menor foram obtidos com a condução iônica na amostra TZ8Y-[10E-4].

6. CONCLUSÕES

- A beta-alumina foi sintetizada pelo método dos precursores poliméricos na amostra A10N2M1 com controle de estequiometria; partículas finamente distribuídas, porém aglomeradas; e grupos da atmosfera adsorvidos na superfície.
- Não foi possível determinar a segregação de superfície na beta-alumina por meio da análise da sua área superficial, pois uma vez alterada a concentração de dopante as fases sintetizadas mudam. Além disso, o pó de beta-alumina apresenta uma cinética de reação da superfície com a atmosfera que modifica a sua superfície com o passar do tempo.
- A sinterização *flash* do condutor catiônico beta-alumina foi realizada com sucesso. Os ensaios de sinterização *flash* permitiram a determinação das condições ideais nas quais a estequiometria e morfologia da beta-alumina se apresentam homogêneas após a sinterização.
- A sinterização *flash* de um condutor catiônico só foi possível uma vez que o material de eletrodo adequado proporcionou uma reação eletroquímica reversível que permitiu a passagem de corrente pelo material, o que destacou a importância da reação de eletrodo para o sucesso desse método de sinterização.
- Resultados para zircônia estabilizada por ítria corroboraram a importância da reação de eletrodo na sinterização *flash* de qualquer material.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimização da densificação *flash* da beta-alumina.
- Caracterização elétrica e aplicações da beta-alumina sinterizada por *flash*.
- Sinterização *flash* e adaptação da reação de eletrodo para outros condutores catiônicos.
- Estudo da influência da atmosfera na sinterização *flash* da zircônia.
- Estudo da influência da pressão aplicada durante a sinterização *flash* da zircônia.

REFERÊNCIAS

- [1] MUNIR, Z.A.; QUACH, D.V.; OHYANAGI, M. Electric Field and Current Effects on Sintering. In: **Sintering - Mechanisms of Conventional Nanodensification and Field Assisted Processes**. Springer, v.35, 2013. cap. 7. p.137-158.
- [2] MUNIR, Z.A.; ANSELMINI-TAMBURINI, U.; OHYANAGI, M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 3, p. 763-777, 2006.
- [3] MOULSON, A.J.; HERBERT, J.M. **Electroceramics: Materials, Properties, Applications**. Wiley, 2003.
- [4] LU, X.; XIA, G.; LEMMON, J.P. *et al.* Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 9, p. 2431-2442, 2010.
- [5] WEN, Z.; CAO, J.; GU, Z. *et al.* Research on sodium sulfur battery for energy storage. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 27-32, p. 1697-1701, 2008.
- [6] ELLIS, B.L.; NAZAR, L.F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 16, n. 4, p. 168-177, 2012.
- [7] SUDWORTH, J.L.; BARROW, P.; DONG, W. *et al.* Toward Commercialization of the Beta-Alumina Family of Ionic Conductors. **MRS Bulletin**, v. 25, n. 03, p. 22-26, 2000.
- [8] COLLONGUES, R.; GOURIER, D.; KAHN, A. *et al.* β alumina, a typical solid electrolyte: Latest developments in fundamental approach and in battery utilization. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 45, n. 10, p. 981-1013, 1984.
- [9] RISACHER, F.; FRITZ, B. Origin of Salts and Brine Evolution of Bolivian and Chilean Salars. **Aquatic Geochemistry**, v. 15, n. 1-2, p. 123-157, 2009.
- [10] SUDWORTH, J.L.; TILLEY, A.R. **The Sodium Sulfur battery**. Chapman and Hall Ltd, 1985.
- [11] WYNN JONES, I. Recent advances in the development of sodium-sulphur batteries for load levelling and motive power applications. **Electrochimica Acta**, v. 22, n. 7, p. 681-688, 1977.

- [12] OSHIMA, T.; KAJITA, M.; OKUNO, A. Development of Sodium-Sulfur Batteries. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 1, n. 3, p. 269-276, 2004.
- [13] KUMMER, J.T.; ARBOR, A.; WEBER, N. **Battery having a molten alkali metal anode and a molten sulfur cathode**. U.S. Patent 3.413.150. 1968.
- [14] **NGK INSULATORS, LTD.** NaS Battery Fire Incident and Response. 2011. Disponível em: <http://www.ngk.co.jp/english/news/2011/1028_01.html>. Acesso em: 08 agosto 2015.
- [15] **Bloomberg.** Sodium-Sulfur Battery Powers NGK's Unique Wind Energy (Update1). 2008. Disponível em: <<http://www.bloomberg.com/apps/news?pid=newsarchive&sid=abv9kUMdZueY>>. Acesso em: 08 agosto 2015.
- [16] **YONHAP News Agency.** POSCO develops sodium-sulfur battery. 2010. Disponível em: <<http://english.yonhapnews.co.kr/business/2010/11/18/3/0501000000AEN20101118003100320F.HTML>>. Acesso em: 08 agosto 2015.
- [17] GALLOWAY, R.C. A Sodium/Beta-Alumina/Nickel Chloride Secondary Cell. **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY**, v. 134, n. 1, p. 256-257, 1987.
- [18] JAVADI, T.; PETRIC, A. Thermodynamic Analysis of Reaction Products Observed in ZEBRA Cell Cathodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 6, n. 158, p. A700-A704, 2011.
- [19] BÖHM, H.; BEYERMANN, G. ZEBRA batteries, enhanced power by doping. **Journal of Power Sources**, v. 84, n. 2, p. 270-274, 1999.
- [20] RANKIN, G.A.; MERWIN, H.E. The ternary system CaO-Al₂O₃-MgO. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 3, p. 568-588, 1916.
- [21] STILLWELL, C.W. The color of the ruby. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 30, n. 11, p. 1441-1466, 1926.
- [22] Sodium beta-Alumina. Disponível em: <<http://www.ifm.liu.se/compchem/former/nba.html>>. Acesso em: 08 agosto 2015.

- [23] JAYARAMAN, V.; PERIASWAMI, G.; KUTTY, T.R.N. Extended stability ranges of β -aluminas with increasing ionic radii of metal alkali ions. **Materials Letters**, v. 45, n. 2, p. 71-78, 2000.
- [24] KIRCHNEROVÀ, J.; PELTON, A.D. Synthesis of strontium beta alumina precursor powders and their use in the fabrication of dense ceramic electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 93, n. 1–2, p. 159-164, 1996.
- [25] COSTA, G.C.C.; MUCCILLO, R. Synthesis of lanthanum beta-alumina powders by the polymeric precursor technique. **Ceramics International**, v. 34, n. 7, p. 1703-1707, 2008.
- [26] KURIAKOSE, A.K.; WHEAT, T.A.; AHMAD, A. *et al.* Polycrystalline Sodium-Potassium β - β'' -Alumina. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 69, n. 2, p. 312-319, 1987.
- [27] SCHAEFER, G.W.; DE KROON, A.P.; ALDINGER, F. Effect of aluminum raw materials on the formation of potassium-beta-aluminas. **Solid State Ionics**, v. 81, n. 1–2, p. 43-51, 1995.
- [28] KOH, J.-H.; WEBER, N.; VIRKAR, A.V. Synthesis of lithium-beta-alumina by various ion-exchange and conversion processes. **Solid State Ionics**, v. 220, n. 0, p. 32-38, 2012.
- [29] BREITER, M.W.; DRSTAK, H.; MALY-SCHREIBER, M. Impedance studies of the cell Ag/Ag β'' alumina/Ag. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 228, n. 1–2, p. 417-427, 1987.
- [30] KIRCHNEROVA, J.; BALE, C.W.; PELTON, A.D. *et al.* Synthesis and thermal stability of dense polycrystalline barium β'' -alumina. **Materials Research Bulletin**, v. 26, n. 5, p. 385-390, 1991.
- [31] MASRI, M.; PETRIC, A. Preparation and characterization of rubidium β'' alumina. **Materials Research Bulletin**, v. 26, n. 9, p. 917-923, 1991.
- [32] RÓG, G.; PYCIOR, W.; ZAKUŁA, K. *et al.* Calcium-beta''-alumina: Preparation, properties and application to the solid oxide galvanic cells. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 2–3, p. 365-369, 1993.
- [33] SCHAEFER, G.W.; VAN ZYL, A.; WEPPNER, W. Direct synthesis of divalent beta-alumina and related phases. **Solid State Ionics**, v. 40–41, Part 1, n. 0, p. 154-157, 1990.
- [34] SATTAR, S.; GHOSAL, B.; UNDERWOOD, M.L. *et al.* Synthesis of di- and trivalent β'' -aluminas by ion exchange. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 65, n. 2, p. 231-240, 1986.

- [35] JAYARAMAN, V.; PERIASWAMI, G.; KUTTY, T.R.N. Gel-to-crystallite conversion technique for the syntheses of M- β/β'' -alumina (M = Li, Na, K, Rb, Ca or Eu). **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 10, p. 2527-2537, 2008.
- [36] KUMMER, J.T. β -Alumina electrolytes. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 7, n. 0, p. 141-175, 1972.
- [37] DÉPORTES, C.; DUCLOT, M.; FABRY, P. *et al.* **Électrochimie des solides**. 1^a ed. Grenoble (FR): Presses Universitaires de Grenoble, 1994.
- [38] CROMPTON, T.R. Sodium-sulphur secondary batteries. In: **Battery Reference Book**. 3^a Ed. Oxford: Newnes, 2000. p.29/1-29/5.
- [39] YANG, Z.; ZHANG, J.; KINTNER-MEYER, M.C.W. *et al.* Electrochemical Energy Storage for Green Grid. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 5, p. 3577-3613, 2011.
- [40] RAY, A.K.; SUBBARAO, E.C. Synthesis of sodium β and β'' alumina. **Materials Research Bulletin**, v. 10, n. 6, p. 583-590, 1975.
- [41] MAY, G.J.; TAN, S.R. Recent progress in the development of beta-alumina for the sodium-sulphur battery. **Electrochimica Acta**, v. 24, n. 7, p. 755-763, 1979.
- [42] ZHU, C.; XUE, J.; JI, G. Effect of Na₂O content on properties of beta alumina solid electrolytes. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 31, n. 0, p. 487-492, 2015.
- [43] WEFERS, K.; MISRA, C. **Oxides and Hydroxides of Aluminum**. Alcoa Laboratories: 92 p. 1987.
- [44] VIRKAR, A.V.; MILLER, G.R.; GORDON, R.S. Resistivity-Microstructure Relations in Lithia-Stabilized Polycrystalline β'' -Alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 61, n. 5-6, p. 250-252, 1978.
- [45] SARTORI, S.; MARTUCCI, A.; MUFFATO, A. *et al.* Sol-gel synthesis of Na⁺ beta-Al₂O₃ powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 6, p. 911-914, 2004.
- [46] MALI, A.; PETRIC, A. Synthesis of sodium β'' -alumina powder by sol-gel combustion. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 6, p. 1229-1234, 2012.
- [47] CHOY, J.-H.; YOO, J.-S.; HAN, Y.-S. *et al.* Citrate sol-gel method for the preparation of β/β'' -alumina. **Materials Letters**, v. 16, n. 4, p. 226-230, 1993.

- [48] JAYARAMAN, V.; GNANASEKARAN, T.; PERIASWAMI, G. Low-temperature synthesis of β -aluminas by a sol-gel technique. **Materials Letters**, v. 30, n. 2-3, p. 157-162, 1997.
- [49] PARK, H.C.; LEE, Y.B.; LEE, S.G. *et al.* Synthesis of beta-alumina powders by microwave heating from solution-derived precipitates. **Ceramics International**, v. 31, n. 2, p. 293-296, 2005.
- [50] KALSI, H.S.; DUTTA, M.; SHARDA, S.K. *et al.* Fabrication and characterization of microwave sintered β'' -Al₂O₃ tubes. **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, n. 13, p. 1119-1121, 2000.
- [51] LI, N.; WEN, Z.; WU, X. *et al.* Synthesis of nano-Na- β'' / β -Al₂O₃ powders by a citrate complex process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 479, n. 1-2, p. 648-651, 2009.
- [52] VAN ZYL, A.; THACKERAY, M.M.; DUNCAN, G.K. *et al.* The synthesis of beta alumina from aluminium hydroxide and oxyhydroxide precursors. **Materials Research Bulletin**, v. 28, n. 2, p. 145-157, 1993.
- [53] PECHINI, M.P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U.S. Patent 3.330.697. 1967.
- [54] LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **Ceramic Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.
- [55] LEE, H.; HONG, M.; BAE, S. *et al.* A novel approach to preparing nano-size Co₃O₄-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2626-2632, 2003.
- [56] MARCOS, P.J.B. **Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos à base de ZrO₂ sintetizados pelo método Pechini**. 2006. 133 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [57] TAYLOR, G.F. **Welding process**. U.S. Patent 1.896.853. 1933.
- [58] TAYLOR, G.F. **Apparatus for making hard metal compositions**. U.S. Patent 1.896.854. 1933.
- [59] CREMER, G.D. **Powder metallurgy**. U.S. Patent 2.355.954. 1944.
- [60] AGRAWAL, D. Microwave Sintering of Ceramics, Composites and Metallic Materials, and Melting of Glasses. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, v. 65, n. 3, p. 129-144, 2006.

- [61] RAJ, R.; COLOGNA, M.; FRANCIS, J.S.C. Influence of Externally Imposed and Internally Generated Electrical Fields on Grain Growth, Diffusional Creep, Sintering and Related Phenomena in Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 7, p. 1941-1965, 2011.
- [62] SUBASRI, R.; MATHEWS, T.; SREEDHARAN, O.M. *et al.* Microwave processing of sodium beta alumina. **Solid State Ionics**, v. 158, n. 1–2, p. 199-204, 2003.
- [63] COLOGNA, M.; FRANCIS, J.S.C.; RAJ, R. Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 15, p. 2827-2837, 2011.
- [64] YOSHIDA, H.; SAKKA, Y.; YAMAMOTO, T. *et al.* Densification behaviour and microstructural development in undoped yttria prepared by flash-sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 4, p. 991-1000, 2014.
- [65] ZAPATA-SOLVAS, E.; BONILLA, S.; WILSHAW, P.R. *et al.* Preliminary investigation of flash sintering of SiC. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 13–14, p. 2811-2816, 2013.
- [66] JHA, S.K.; RAJ, R. The Effect of Electric Field on Sintering and Electrical Conductivity of Titania. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 2, p. 527-534, 2014.
- [67] COLOGNA, M.; RASHKOVA, B.; RAJ, R. Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 11, p. 3556-3599, 2010.
- [68] MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E.N.S. Electric field-assisted flash sintering of tin dioxide. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 4, p. 915-923, 2014.
- [69] PRETTE, A.L.G.; COLOGNA, M.; SGLAVO, V. *et al.* Flash-sintering of Co₂MnO₄ spinel for solid oxide fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 4, p. 2061-2065, 2011.
- [70] COLOGNA, M.; PRETTE, A.L.G.; RAJ, R. Flash-Sintering of Cubic Yttria-Stabilized Zirconia at 750°C for Possible Use in SOFC Manufacturing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 2, p. 316-319, 2011.
- [71] MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E.N.S.; KLEITZ, M. Densification and enhancement of the grain boundary conductivity of gadolinium-doped

- barium cerate by ultra fast flash grain welding. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2311-2316, 2012.
- [72] HAO, X.; LIU, Y.; WANG, Z. *et al.* A novel sintering method to obtain fully dense gadolinia doped ceria by applying a direct current. **Journal of Power Sources**, v. 210, n. 0, p. 86-91, 2012.
- [73] KARAKUSCU, A.; COLOGNA, M.; YAROTSKI, D. *et al.* Defect Structure of Flash-Sintered Strontium Titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 8, p. 2531-2536, 2012.
- [74] BICHAUD, E.; CHAIX, J.M.; CARRY, C. *et al.* Flash sintering incubation in Al_2O_3 /TZP composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 9, p. 2587-2592, 2015.
- [75] NAIK, K.S.; SGLAVO, V.M.;RAJ, R. Field assisted sintering of ceramic constituted by alumina and yttria stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 10, p. 2435-2442, 2014.
- [76] 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.
- [77] 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.
- [78] HAMMOU, A.;GEORGES, S. **Électrochimie des solides - Exercices corrigés avec rappels de cours**. 1^a ed. France: EDP Sciences, 2011.
- [79] FONSECA, F.C. **Relação microestrutura - propriedades elétricas de compósitos cerâmicos à base de zircônia**. 2001. 167 f. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [80] HASEGAWA, H.L. **Desenvolvimento de sensor baseado em eletrólito sólido de β -alumina para monitoramento de enxofre na indústria siderúrgica**. 2007. 126 f. (Doutorado em Ciências). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos
- [81] COSTA, G.C.C.D. **Síntese e Caracterização de Lantânio Beta Alumina**. 2005. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [82] SANTOS, A.R.D. **Análise por impedância eletroquímica "on-line" de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC)**. 2007. 126 f. Tese (Doutorado em

Ciências). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo

- [83] LIMA, A.B.D.M. **Desenvolvimento de eletrodo FGM a base de Ni-zirconia para célula a combustível de óxido sólido**. 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [84] MACDONALD, J.R. Impedance Spectroscopy. **Annals of Biomedical Engineering**, v. 20, n. 1, p. 289-305, 1992.
- [85] NÚMEROS COMPLEXOS EM ELETRÔNICA. 2009. Disponível em:<<http://fr.scribd.com/doc/20615957/Numeros-Complexos-em-Eletronica>>. Acesso em: 08 agosto 2015.
- [86] **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%3Aaplicacoes&catid=38%3Aconteudosfvc&Itemid=11>. Acesso em: 08 agosto 2015.
- [87] KALSI, H.S.; TANDON, R.P.; SINGH, B. *et al.* Preparation and characterisation of β'' -Al₂O₃. **Bulletin of Materials Science**, v. 6, n. 6, p. 979-989, 1984.
- [88] JAYARAMAN, V.; PERIASWAMI, G.; KUTTY, T.R.N. Influence of the preparative conditions on the precursor phases formed during the synthesis of beta-alumina by the wet chemical gel to crystallite conversions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 52, n. 1, p. 46-53, 1998.
- [89] COLUCCI, G.N., A.; VISCONTE, E.; PIJOLAT, C.; LALAUZE, R.. Non-conventional Syntheses of beta-Alumina Powders. **Ceramics International**, v. 16, p. 225-229, 1990.
- [90] AHMAD, A.; WHEAT, T.A.; CANADAY, J.D. *et al.* Processing and characterization of Na and (Na-K) beta-beta" alumina ceramics. **Solid State Ionics**, v. 68, n. 3-4, p. 233-241, 1994.
- [91] CALLISTER, W.D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [92] KORETSKY, C.M.; SVERJENSKY, D.A.; SALISBURY, J.W. *et al.* Detection of surface hydroxyl species on quartz, γ -alumina, and feldspars using diffuse reflectance infrared spectroscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 11, p. 2193-2210, 1997.

- [93] PEREIRA, G.J. **Efeitos da segregação dos íons magnésio ou ferro nas características de superfície e na sinterização do SnO₂**. 2002. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [94] MOURA, M.J.; FIGUEIREDO, M.M. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus*. **Silva Lusitana**, v. 10, n. 2, p. 207 - 216, 2002.
- [95] GOUVÊA, D.; USHAKOV, S.V.; NAVROTSKY, A. Energetics of CO₂ and H₂O Adsorption on Zinc Oxide. **Langmuir**, v. 30, n. 30, p. 9091-9097, 2014.
- [96] NAVROTSKY, A.; MA, C.; LILOVA, K. *et al.* Nanophase transition metal oxides show large thermodynamically driven shifts in oxidation-reduction equilibria. **Science**, v. 8, n. 330, 2010.
- [97] DAVYDOV, A.A. **Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of transition Metal Oxides**. John Wiley & Sons, 1990.
- [98] STEIL, M.C.; MARINHA, D.; AMAN, Y. *et al.* From conventional ac flash-sintering of YSZ to hyper-flash and double flash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 11, p. 2093-2101, 2013.
- [99] YUNG-FANG YU, Y.; KUMMER, J.T. Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 29, n. 9, p. 2453-2475, 1967.
- [100] RAO, N.; SORENSEN, O.T.; SCHOONMAN, J. *et al.* Electrochemical SO_x and NO_x sensors with Ag⁺-beta"-alumina as solid electrolyte and Ag as solid reference electrode. **Key Engineering Materials**, v. 59&60, p. 367-380, 1991.
- [101] BREITER, M.; MALY-SCHREIBER, M.; DUNN, B. Conductivity Change during Replacement of Na⁺ by Ag⁺ in Polycrystalline Beta" Alumina. **Solid State Ionics**, v. 18, p. 658-662, 1986.
- [102] MUCCILLO, R.; KLEITZ, M.; MUCCILLO, E.N.S. Flash grain welding in yttria stabilized zirconia. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 31, p. 1517–1521, 2011.
- [103] TODD, R.I.; ZAPATA-SOLVAS, E.; BONILLA, R.S. *et al.* Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 1865-1877, 2015.

- [104] RÜSSEL, C. Redox Behavior and Electrochemical Behavior of Glass Melts. In: **Properties of Glass-Forming Melts**. Taylor & Francis Group, 2005. cap. 3.
- [105] CORDIER, A.; KLEITZ, M.; STEIL, M.C. Welding of yttrium-doped zirconia granules by electric current activated sintering (ECAS): Protrusion formation as a possible intermediate step in the consolidation mechanism. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 8, p. 1473-1479, 2012.
- [106] MUCCILLO, E.N.S. Condutores de íons oxigênio: uma breve revisão. **Cerâmica**, v. 54, p. 129-144, 2008.
- [107] KINGERY, W.D.; BIRNIE III, D.P.; CHIANG, Y. **Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering**. John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [108] GOUVÊA, D. **Influência da segregação/solubilização durante a síntese e a sinterização de materiais cerâmicos**. Livre-Docência. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo: Universidade de São Paulo 2003.
- [109] GOUVÊA, D.; PEREIRA, G.J.; GENGEMBRE, L. *et al.* Quantification of MgO surface excess on the SnO₂ nanoparticles and relationship with nanostability and growth. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 9, p. 4219-4226, 2011.
- [110] WYNBLATT, P.; ROHRER, G.S.; PAPILLON, F. Grain boundary segregation in oxide ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 15, p. 2841-2848, 2003.
- [111] MATIOLI, A.; MIAGAVA, J.; GOUVÊA, D. Modificação da estabilidade dos polimorfos de TiO₂ nanométrico pelo excesso de superfície de SnO₂. **Cerâmica**, v. 58, p. 53-57, 2012.

APÊNDICE A

I. Fenômenos de Superfície

É sabido que as superfícies dos materiais apresentam propriedades diferentes da rede cristalina devido à diferença no número de coordenação e ligação incompletas. Os átomos na superfície apresentam, portanto, um excesso de energia livre que é chamado energia de superfície e pode ser expresso pela seguinte equação [107]:

$$G = \sum \gamma A \quad (A1)$$

onde G é a energia livre do sistema, γ é a energia de superfície por unidade de área e A é a área da superfície.

Quando aditivos são introduzidos em um material, três são os possíveis fenômenos que podem ocorrer, independentes ou simultâneos:

- (a) Formação de uma solução sólida com a matriz;
- (b) Nucleação como uma segunda fase;
- (c) Migração do aditivo para a superfície das partículas (chamada segregação superficial)

O caminho escolhido pelo aditivo é diretamente relacionado com o balanço energético resultante de cada um. O local final de acomodação do aditivo será o que apresentar contribuição termodinâmica mais significativa para a redução de energia livre.

A segregação do aditivo na superfície cria um excesso de superfície (Γ_2) que se relaciona com a energia dessa região e a concentração na rede cristalina (c_2) através da seguinte equação:

$$\Gamma_2 = -d\gamma / RT \, d \ln c_2 \quad (A2)$$

A equação (A2) mostra que quanto maior a diminuição de γ causada pela adição c_2 , maior será a segregação do componente 2 na superfície da partícula [107].

II. Modificação por aditivos

Aditivos são amplamente utilizados para estabilizar fases, porém o mecanismo de estabilização não é bem compreendido e varia de acordo com o material e o aditivo.

A grande maioria dos trabalhos disponíveis na literatura aborda o assunto somente do ponto de vista cinético, porém, em trabalhos recentes têm sido demonstrada a grande contribuição termodinâmica do processo de segregação.

Essa contribuição torna-se mais importante e evidente ainda quando trata-se de materiais nanométricos, que apresentam elevada área de energia de superfície. Para esses, além da energia da rede cristalina (bulk), deve ser considerada a energia de superfície que contribui significativamente para o sistema, podendo influenciar na estabilidade das fases do mesmo.

Além da estabilização, os aditivos desempenham um importante papel na microestrutura do material. Tomando como exemplo os materiais nanométricos, os mesmos possuem propriedades diretamente relacionadas com seu tamanho de partícula. Devido à alta área superficial, e por consequência, maior energia livre de superfície, quando aquecidos têm a tendência de formar partículas maiores em detrimento das menores, perdendo assim as propriedades características.

O *driving-force* do crescimento das partículas nanométricas é um efeito termodinâmico que visa diminuir área de superfície, uma vez que essa apresenta alta energia livre. A segregação de aditivos na superfície diminui a energia livre e também o *driving-force* do crescimento de grãos, estabilizando, assim, as nanopartículas.

A indicação dá-se por via indireta, onde a área de superfície específica do material cada vez maior indica uma redução da energia superficial, ou seja, estabilidade de partículas menores [56,93,108-110], como mostrado por Mاتيoli *et al.* [111] na Figura 71 para o sistema $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$.

Figura 71. Densidade e área de superfície específica em função da concentração de SnO_2 para pós de TiO_2 sintetizados pelo método dos precursores poliméricos a 500°C e calcinados por 15h em ar atmosférico.

Fonte: Mاتيoli *et al.*, 2012 [111]