



Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**INFLUÊNCIA DO CÁLCIO E DO LÍCIO NA SINTERIZAÇÃO E NA
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO ÓXIDO DE CÉRIO CONTENDO GADOLÍNIO**

TATIANE CRISTINA PORFIRIO

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:

Profa. Dra. Eliana Navarro dos Santos
Muccillo

SÃO PAULO
2011





AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Influência do Cálcio e do Lítio na Sinterização e na
Condutividade Elétrica do Óxido de Cério Contendo Gadolínio**

Tatiane Cristina Porfirio

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:

Profa. Dra. Eliana N. S. Muccillo

São Paulo

2011

*Matar o sonho é matarmo-nos. É mutilar a nossa alma.
O sonho é o que temos de realmente nosso, de impenetravelmente e
inexpugnavelmente nosso.*

(Fernando Pessoa)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer...

à Dra. Eliana N. S. Muccillo pela orientação e confiança durante todo o decorrer deste trabalho,

ao Dr. Reginaldo Muccillo pelas sugestões e discussões,

ao IPEN pela oportunidade de realizar este trabalho,

ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida,

à Dra. Eliana Aricó pelas medidas de dilatométrica,

ao Dr. Valter Ussui pelas medidas de adsorção gasosa,

a todos os doutores, mestres e técnicos do CCTM pelas discussões, análises realizadas e, que de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho,

à Dra. Sandra K. Tadokoro pela paciência e por ter me ensinado tudo que sei hoje sobre co-precipitação,

não poderia esquecer de agradecer à Dra. Érica, Dra. Renata, Dr. Fábio, Dr. Eduardo, Dr. Ariston, Dra. Eduarda, Yone, João Roberto, Shirley, Rafael, Robson, Emanuelle e Karina, não apenas pelas proveitosas discussões, mas também pelos momentos de descontração,

aos irmãos de coração Samara, Barbara, Júnior, Samira e Luciana por cruzarem meu caminho há 20 anos atrás, e claro, João Fernando, Aninha, Gota, Wally, Jhonny, Márcio, Simone, Léo e Soraya, que me aturam desde a época da faculdade... pessoas, adoro vocês!

Agradeço especialmente aos meus pais, Fátima e Antonio, ao meu irmão Marcus, à Lucy e ao Hélio pelo apoio, paciência e por sempre estarem ao meu lado durante este período da minha vida... Sem vocês eu não seria nada! Amo vocês.

Resumo

Influência do Cálcio e do Lítio na Sinterização e na Condutividade Elétrica do Óxido de Cério Contendo Gadolínio

Tatiane Cristina Porfirio

A introdução de cálcio e lítio como aditivos de sinterização na céria: 10% mol gadolínia foi investigada com o intuito de verificar sua influência na densificação e condutividade elétrica das cerâmicas sinterizadas. Pós contendo de 0 a 1,5% mol do metal foram preparados tanto por reação em estado sólido quanto pela co-precipitação dos oxalatos. As principais técnicas de caracterização utilizadas foram análise térmica, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e medida da condutividade elétrica por espectroscopia de impedância. Os resultados obtidos mostraram que cerâmicas densas podem ser obtidas utilizando ambos os aditivos. O aumento no teor do aditivo resulta em aumento na densificação. A forma de adição, por reação em estado sólido ou por co-precipitação exerce influência na condutividade elétrica. A adição de cálcio promove maior crescimento dos grãos que o lítio. A condutividade elétrica das amostras contendo o segundo aditivo é inferior à da céria-gadolínia pura. Ambos os aditivos exercem influência na condutividade intergranular. Adição de cálcio resulta também em diminuição da condutividade intragranular. Os aditivos favorecem a exudação do gadolínio.

Palavras-chave: céria, aditivos, co-precipitação, sinterização, reação em estado sólido, condutividade elétrica

Abstract

Influence of Calcium and Lithium on the Densification and Electrical Conductivity of Gadolinia-Doped Ceria

Tatiane Cristina Porfirio

In this work, the use of calcium and lithium as sintering aid to gadolinia-doped ceria was systematically investigated. The main purpose was to verify the influence of these additives on the densification and electrical conductivity of sintered ceramics. Powder compositions containing up to 1.5 mol% (metal basis) of calcium or lithium were prepared by both solid state reaction and oxalate coprecipitation methods. The main characterization techniques were thermal analyses, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and electrical conductivity by impedance spectroscopy. Both additives promoted densification of gadolinia-doped ceria. The densification increases with increasing the additive content. Different effects on microstructure and electrical conductivity result from the method of preparation, e.g., solid state reaction or coprecipitation. Calcium addition greatly enhances the grain growth compared to lithium addition. The electrical conductivity of specimens containing a second additive is lower than that of pure gadolinia-doped ceria. Both additives influence the intergranular conductivity and favor the exudation of gadolinium out of the solid solution.

Keywords: ceria, additives, coprecipitation, sintering, solid state reaction, electrical conductivity.

Índice

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	V
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	3
O ÓXIDO DE CÉRIO E A SOLUÇÃO SÓLIDA CÉRIA-GADOLÍNIA.....	3
TÉCNICAS DE SÍNTESE.....	7
<i>Reação em estado sólido</i>	7
<i>Co-precipitação</i>	8
ADITIVOS CERÂMICOS	10
A SINTERIZAÇÃO.....	11
<i>Sinterização por reação em estado sólido</i>	13
<i>Sinterização por fase líquida</i>	14
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3. MATERIAIS E MÉTODOS	21
MATERIAIS	21
MÉTODOS DE SÍNTESE	22
<i>Síntese por mistura de óxidos</i>	22
<i>Síntese por co-precipitação dos oxalatos</i>	24
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	27
<i>Análise Térmica</i>	27
<i>Difração de Raios X</i>	28
<i>Adsorção Gasosa</i>	30
<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	30
<i>Densidade Aparente</i>	32
<i>Espectroscopia de Impedância</i>	32
<i>Condutividade Elétrica</i>	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
MATERIAIS PREPARADOS POR REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO	34
MATERIAIS PREPARADOS POR CO-PRECIPITAÇÃO	57

5. CONCLUSÕES	83
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

Lista de Figuras

- Figura 1 – Representação esquemática da estrutura cristalina cúbica de faces centradas ideal, onde os átomos de cério são representados pelas esferas pretas e os de oxigênio, pelas esferas cinzas.3
- Figura 2 - Condutividade elétrica de soluções sólidas de estrutura cúbica tipo fluorita [18].5
- Figura 3 - Diagrama de blocos do processo de obtenção dos pós por mistura de óxidos.....23
- Figura 4 - Diagrama de blocos do processo de síntese de pós via co-precipitação dos oxalatos e preparação das pastilhas.26
- Figura 5 - Curvas termogravimétrica (azul) e termodiferencial (preto) do carbonato de cálcio.....34
- Figura 6 - Curvas termogravimétrica (azul) e termodiferencial (preto) do carbonato de lítio.36
- Figura 7 - Retração linear da céria-gadolínia pura.37
- Figura 8 - Retração linear da céria-gadolínia contendo 1,5% mol de cálcio como aditivo.....38
- Figura 9 - Retração linear da céria-gadolínia contendo 1,5% de lítio.....39
- Figura 10 – Difrátogramas de raios X das amostras contendo 0,5 (vermelho), 1,0 (azul) e 1,5% mol (verde) de cálcio sinterizadas a 1250°C por 2 h comparadas com a amostra de céria-gadolínia (preto) pura sinterizada a 1500°C por 2 h.....43
- Figura 11 – Difrátogramas de raios X das amostras contendo 0,5 (vermelho), 1,0 (azul) e 1,5% mol (verde) de lítio sinterizadas a 1250°C por 2 h comparadas com a amostra de céria-gadolínia pura (preto) sinterizada a 1500°C por 2 h.....43
- Figura 12 - Micrografias obtidas em Microscópio eletrônico de varredura das amostras de céria-gadolínia comercial sinterizadas a 1500°C por 2 h: (a) superfície de fratura e (b) superfície polida e atacada.....44
- Figura 13 - Histograma do diâmetro dos grãos da céria-gadolínia pura sinterizada a 1500°C por 2 h.....45

Figura 14 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras contendo 1,5% mol de cálcio sinterizadas a (a) 1250°C por 2 h, (b) 1350°C por 2 h, (c) 1400°C por 2 h, (d) 1450°C por 2 h.	46
Figura 15 – Histogramas dos diâmetros dos grãos da céria-gadolínia-cálcia sinterizada a 1250°C (a), 1350°C (b), 1400°C (c) e 1450°C (d) por 2 h.....	47
Figura 16 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras contendo 1,5% de lítio sinterizadas a (a) 1250°C por 2 h, (b) 1350°C por 2 h, (c) 1400°C por 2 h, (d) 1450°C por 2 h.	48
Figura 17 – Histogramas dos diâmetros dos grãos da céria-gadolínia-lítia sinterizada a 1250°C (a), 1350°C (b), 1400°C (c) e 1450°C (d) por 2 h.....	49
Figura 18 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras contendo 1,5% mol de cálcio e céria-gadolínia pura, para a contribuição dos grãos (superior), dos contornos de grãos (centro) e contornos de grãos normalizados para o tamanho médio de grãos (inferior), sinterizadas em diferentes temperaturas por 2 h.....	51
Figura 19 - Diagrama de fases $Gd_2O_3-SiO_2$ [73, 74].	53
Figura 20 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras contendo 1,5% mol de lítio e céria-gadolínia pura, para a contribuição dos grãos (superior), dos contornos de grãos (centro) e contornos de grãos normalizados para o tamanho médio de grãos (inferior), sinterizadas em diferentes temperaturas.....	55
Figura 21 - Difrátogramas de raios X dos pós de céria-gadolínia pura (preto) e contendo 1,5% mol de cálcio (vermelho) e lítio (azul), preparados por co-precipitação e secos a 60°C.	58
Figura 22 - Curvas termogravimétrica (azul) e termodiferencial (preto) da céria-gadolínia co-precipitada.....	59
Figura 23 - Curvas termogravimétrica (azul) e termodiferencial (preto) da céria-gadolínia contendo 1,5% mol de cálcio preparada por co-precipitação.....	60

Figura 24 - Curvas termogravimétrica (azul) e termodiferencial (preto) da céria-gadolínia contendo 1,5% mol de lítio preparada por co-precipitação.	61
Figura 25 - Difratogramas de raios X dos pós calcinados a 700°C de céria-gadolínia (preto), céria-gadolínia contendo cálcio (vermelho) e contendo lítio, calcinados a 400°C (azul) e a 700°C (verde).....	62
Figura 26 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras calcinadas a 700°C, onde (a) céria-gadolínia, (b) céria-gadolínia contendo cálcio, e (c) céria-gadolínia contendo lítio. A micrografia da figura d corresponde à céria-gadolínia contendo lítio e calcinada a 400°C.....	63
Figura 27 - Retração linear da céria-gadolínia preparada por co-precipitação.....	64
Figura 28 - Retração linear da céria-gadolínia contendo 1,5% mol de cálcio preparada por co-precipitação.	65
Figura 29 - Retração linear da céria-gadolínia contendo 1,5% mol de lítio preparada por co-precipitação.	66
Figura 30 - Difratogramas de raios X das pastilhas de céria-gadolínia (preto), céria-gadolínia contendo cálcio (vermelho) e céria-gadolínia contendo lítio (azul), sinterizadas a 1500°C por 4 h.....	68
Figura 31 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das superfícies de (a) fratura e (b) polida da céria-gadolínia preparada por co-precipitação e sinterizada a 1500°C por 4 h.	70
Figura 32 - Histograma do diâmetro dos grãos da céria-gadolínia preparada por co-precipitação e sinterizada a 1500°C por 4 h.	71
Figura 33 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras contendo 1,5% mol de cálcio, preparadas por co-precipitação e sinterizadas a (a) 1350°C, (b) 1400°C e (c) 1500°C por 4 h.	72
Figura 34 - Histogramas dos diâmetros dos grãos da céria-gadolínia-cálcia preparada por co-precipitação e sinterizada a (a) 1350°C, (b) 1400°C e (c) 1500°C por 4 h.....	73

- Figura 35 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras contendo 1,5% mol de lítio, preparadas por co-precipitação e sinterizadas a (a) 1350°C, (b) 1400°C e (c) 1500° C por 4 h.**74**
- Figura 36 – Histogramas dos diâmetros dos grãos da céria-gadolínia-lítia preparada por co-precipitação e sinterizada a (a) 1250°C, (b) 1350°C e (c) 1500°C por 4 h.....**76**
- Figura 37 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras contendo 1,5% mol de cálcio, preparadas por co-precipitação, para a contribuição dos grãos (superior), dos contornos de grãos (centro) e contornos de grãos normalizados para o tamanho médio de grãos (inferior), sinterizadas em diferentes temperaturas e das amostras de céria-gadolínia pura sinterizada a 1500°C por 4 h (preto) e da céria-gadolínia comercial sinterizada a 1500°C por 2 h (a zul).....**78**
- Figura 38 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras contendo 1,5% mol de lítio, preparadas por co-precipitação, para a contribuição dos grãos (superior), dos contornos de grãos (centro) e contornos de grãos normalizados para o tamanho médio de grãos (inferior), sinterizadas em diferentes temperaturas e das amostras de céria-gadolínia pura sinterizada a 1500°C por 4 h (preto) e da céria-gadolínia comercial sinterizada a 1500°C por 2 h (a zul).....**80**

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades dos óxidos de cério e gadolínio.	4
Tabela 2 - Valores de densidade relativa da céria-gadolínia retirados da literatura. Ce ₁₀ Gd e Ce ₂₀ Gd representam, respectivamente, as composições contendo 10 e 20% em mol de gadolínia. Dr = densidade relativa, onde a densidade, D, da Ce ₁₀ Gd = 7,24 g.cm ⁻³ [17] e para Ce ₂₀ Gd, D =7,29 g.cm ⁻³	6
Tabela 3 - Especificações dos materiais utilizados.....	22
Tabela 4 - Densidade da céria-gadolínia em função da temperatura de sinterização com patamar fixo de 2 horas.....	40
Tabela 5 - Densidade da céria-gadolínia em função do tempo de patamar com temperatura de sinterização fixa igual a 1500°C.....	41
Tabela 6 - Valores de densidade hidrostática das amostras de céria-gadolínia contendo 0,5; 1 e 1,5% mol de aditivos em função da temperatura de sinterização. Tempo de patamar = 2 h.....	42
Tabela 7 - Valores de tamanho médio de grãos (G) das amostras contendo 1,5% mol de aditivos, sinterizadas a 1250, 1350, 1400 e 1450°C por 2 h e comparadas com as amostras de céria-gadolínia pura sinterizadas a 1400 e 1500°C por 2 h.....	50
Tabela 8 - Valores de energia de ativação dos grãos (E _g) e dos contornos de grãos (E _{cg}), em eV, das amostras analisadas.....	56
Tabela 9 - Tamanho médio de cristalito (t _c) e área de superfície específica (S). ..	62
Tabela 10 - Valores de densidade hidrostática das amostras de céria-gadolínia sinterizadas a 1500°C e em função do tempo de patamar.	67
Tabela 11 - Valores de densidade hidrostática em função da temperatura de sinterização e tempo de patamar de 4 h das amostras contendo 1,5% mol de aditivos.....	67
Tabela 12 - Parâmetros de rede e tamanho de cristalito (t _c) das amostras sinterizadas a 1500°C por 4 h.....	69
Tabela 13 - Tamanho médio de grãos das amostras preparadas por coprecipitação contendo 1,5% mol de cálcio lítio sinterizadas em	

diferentes temperaturas e comparadas com a amostra de céria-gadolínia co-precipitada sinterizada a 1500°C por 4 h.....	77
Tabela 14 - Valores de energia de ativação dos grãos (E_g) e dos contornos de grãos (E_{cg}) em eV das amostras analisadas.....	82

1. INTRODUÇÃO

O óxido de cério, puro ou dopado, vem atraindo interesse de pesquisadores devido ao seu amplo leque de aplicações, dentre elas como eletrólito sólido condutor de íons oxigênio em células a combustível que operam em temperaturas intermediárias (500-750°C) [1].

Eletrólitos sólidos são compostos nos quais ocorre condução iônica em uma certa faixa de temperatura e pressão parcial dos elementos que os compõem. Em condições ideais, um eletrólito sólido é um condutor iônico e um isolante eletrônico [2]. Para uma cerâmica policristalina poder atuar como eletrólito sólido, deve possuir uma concentração de defeitos iônicos cerca de 1000 vezes superior à de defeitos eletrônicos [2].

Condutores de íons oxigênio formam uma classe de materiais funcionais com aplicações tecnológicas em diversas áreas incluindo sensores de espécies químicas, bombas de oxigênio, membranas permeáveis ao oxigênio e, como citado acima, em células a combustível para produção de energia [3-5]. Para a grande maioria dos condutores de íons oxigênio a condução se dá por meio de sucessivos saltos dos íons oxigênio em posições vacantes na estrutura cristalina. Assim, um dos parâmetros mais importantes para a obtenção de alta condutividade é a concentração de vacâncias de oxigênio. O óxido de cério nominalmente puro é um semicondutor tipo *n*, devido sua relativamente baixa concentração intrínseca de vacâncias de oxigênio. Assim, para aumento da concentração de vacâncias de oxigênio se faz necessário a substituição parcial do íon cério por íons de menor valência, especificamente por íons de terras raras e terras alcalinas. Disto resulta a alta condutividade iônica das denominadas: cérias dopadas. Dentre as soluções sólidas de céria que apresentam alta condutividade para o íon oxigênio está a céria-gadolínia [6].

Num condutor de íons oxigênio, uma das propriedades mais importantes é a condutividade elétrica, que é influenciada por fatores, como pureza dos materiais de partida e parâmetros de processamento como aditivos, moagem e tratamentos térmicos (calcinação, sinterização e envelhecimento), que definem a microestrutura do material sinterizado [7].

Apesar dos diversos estudos existentes sobre as características e propriedades do óxido de cério e das cérias dopadas, a obtenção de cerâmicas densas e microestruturalmente homogêneas, constitui ainda um dos maiores desafios, quanto ao uso destes materiais em dispositivos para fins tecnológicos.

A literatura apresenta trabalhos onde alternativas são propostas a fim de resolver ou minimizar a baixa sinterabilidade da céria. Uma das abordagens mais estudadas consiste na obtenção de pós ultrafinos por meio de técnicas químicas de preparação das soluções sólidas. Assim, diversas técnicas de síntese como sol-gel e precipitação [8, 9], combustão [10], método dos precursores poliméricos [11] entre outras, já foram relatadas. Entretanto, na maioria dos casos, apesar da obtenção de partículas ultrafinas, a densificação da cerâmica requer temperaturas relativamente elevadas ($> 1450^{\circ}\text{C}$).

Outras alternativas para aumento da densificação de cerâmicas de céria são o uso de técnicas de sinterização com aplicação simultânea de pressão, e o uso de aditivos específicos para auxiliar a sinterização. Estas abordagens foram pouco exploradas.

Assim, tendo em conta o que foi exposto acima e considerando que a céria-gadolínia é um material de grande interesse tecnológico, este trabalho tem como objetivo principal a obtenção de cerâmicas de céria-10% mol gadolínia contendo cálcio ou lítio como aditivos de sinterização, e a caracterização dos materiais produzidos. As técnicas de preparação selecionadas são o processo convencional de mistura dos materiais precursores seguida de reações a altas temperaturas e a co-precipitação dos oxalatos.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão descritas algumas das principais propriedades e características específicas dos materiais de interesse para este trabalho.

O óxido de cério e a solução sólida céria-gadolínia

A estrutura cristalina do óxido de cério é cúbica de faces centradas, tipo fluorita, de número de coordenação igual a oito, ou seja, cada cátion está coordenado com oito ânions [12], como mostra a figura 1.

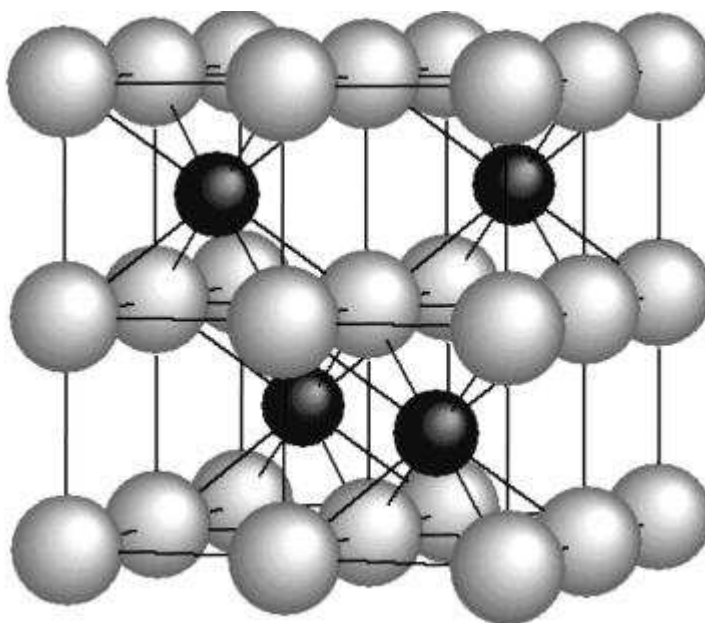


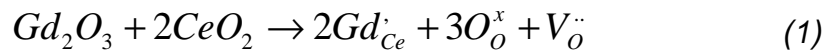
Figura 1 – Representação esquemática da estrutura cristalina cúbica de faces centradas ideal, onde os átomos de cério são representados pelas esferas pretas e os de oxigênio, pelas esferas cinzas.

Numa estrutura cristalina real como a do CeO_{2-x} algumas posições dos íons oxigênio são vacantes, possibilitando a migração destes via vacâncias. Entretanto, no óxido de cério nominalmente puro a concentração de vacâncias de oxigênio é baixa e depende da pureza de seu precursor, por esta razão, aditivos são necessários a fim de aumentar a condutividade iônica da cerâmica. A

introdução de aditivos, especificamente de cátions de menor valência resulta numa maior concentração de vacâncias de oxigênio, geradas como defeitos complementares para fins de manter a neutralidade elétrica do material. Disto resulta uma maior concentração de vacâncias de oxigênio e, portanto, aumento na condutividade iônica.

Dentre os diferentes aditivos para o óxido de cério, os mais utilizados são os óxidos de terras raras e de terras alcalinas. Os óxidos de terras raras são totalmente solúveis na céria [13], enquanto que as terras alcalinas possuem boa, mas limitada, solubilidade.

O óxido de gadolínio (Gd_2O_3), ou gadolínia, possui estrutura cúbica tipo C, típica das terras raras, e sua introdução na estrutura cristalina da céria ocorre, de acordo com a notação de Kröger e Vink [14], por substituição parcial como mostrado na equação (1):



onde, Gd'_{Ce} representa o íon Gd^{3+} na posição do íon Ce^{4+} , O^x_O é o íon oxigênio em sua posição normal na rede cristalina, e $V_{\ddot{O}}$ é a vacância de oxigênio duplamente ionizada. Por esta equação pode ser visto que para 2 íons cério substituídos, uma vacância de oxigênio é criada.

A Tabela 1 mostra algumas propriedades dos óxidos de cério e gadolínio.

Tabela 1 - Propriedades dos óxidos de cério e gadolínio.

ÓXIDO	MASSA MOLECULAR (g.mol ⁻¹)	DENSIDADE (g.cm ⁻³)	PONTO DE FUSÃO (°C)
CeO ₂	172,12	7,132	2600
Gd ₂ O ₃	362,5	7,407	2330

A 1400°C, o óxido de gadolínio é 100% solúvel na céria [13]. Para a solução sólida CeO₂: 10% mol Gd₂O₃, os seguintes valores de parâmetro de rede foram encontrados na literatura: 0,5420 nm [15] e 0,5422 nm [16], bem como sua densidade teórica: 7,24 g.cm⁻³ [17].

A figura 2 mostra a condutividade elétrica de alguns óxidos de estrutura tipo fluorita, de acordo com a referência [18].

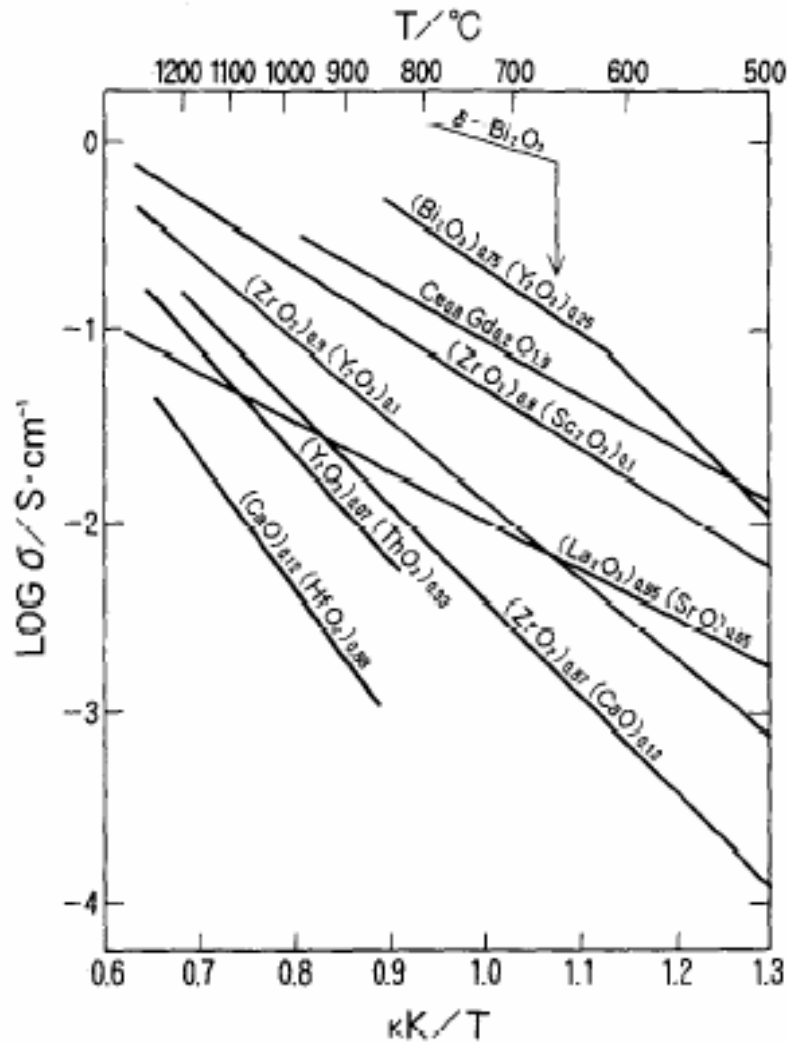


Figura 2 - Condutividade elétrica de soluções sólidas de estrutura cúbica tipo fluorita [18].

Nesta figura, o destaque é dado para a solução sólida $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ que a 550°C possui um valor de condutividade semelhante à $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$ a 800°C .

A literatura traz mais alguns valores similares de condutividade elétrica, onde estes são conseguidos à temperatura de 1000°C para ZrO_2 : 9 mol% Y_2O_3 ($0,12 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [19] e a 800°C para CeO_2 : 10 mol% Gd_2O_3 ($0,12 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [20]. Por esta razão, a céria contendo gadolínia vem sendo amplamente estudada para

aplicações em células a combustível de óxido sólido operando em temperaturas intermediárias (IT-SOFC, 500 - 700°C).

As características elétricas da solução sólida de céria contendo gadolínia (GDC), utilizadas como eletrólitos sólidos em SOFC ou sensores de oxigênio, são influenciadas por fatores como pureza, homogeneidade química, densidade, uniformidade estrutural, densidade de contornos de grãos, número de contagem e tamanho de grãos e concentração do dopante [14, 21].

A Tabela 2 lista alguns resultados de densidade relativa de cerâmicas de céria-gadolínia obtidas por diferentes rotas de processamento e sinterizadas em diferentes condições, retirados da literatura.

Tabela 2 - Valores de densidade relativa da céria-gadolínia retirados da literatura. Ce10Gd e Ce20Gd representam, respectivamente, as composições contendo 10 e 20% em mol de gadolínia. Dr = densidade relativa, onde a densidade, D, da Ce10Gd = 7,24 g.cm⁻³ [17] e para Ce20Gd, D = 7,29 g.cm⁻³ [27].

REF.	COMPOSIÇÃO	ROTA	SINTERIZAÇÃO (°C/h)	Dr (%)
[22]	Ce10Gd	Mistura de óxidos	1300/3; 5 e 15	60-77
[22]	Ce10Gd	Mistura de óxidos + moagem alta energia	1300/3; 5 e 15	92-95
[23]	Ce10Gd	Mistura de óxidos	1500/1-10	84-96
[24]	Ce12Gd	Combustão	1200/3	95
[25]	Ce10Gd	“Gel-casting”	1500/5	96
[26]	Ce10Gd	Sol-gel	1450/8	94
[26]	Ce10Gd	Sol-gel +moagem	1300/3	96
[27]	Ce20Gd	Co-precipit. Oxalatos	1300/4	97
[28]	Ce10Gd	Co-precipit. carbonatos	1100/4	99

Esta tabela mostra a dificuldade de obter cerâmicas densas de céria-gadolínia empregando o método convencional de mistura de óxidos. As técnicas de solução podem auxiliar para reduzir a temperatura de sinterização mas, em geral, os materiais produzidos apresentam sempre grãos micrométricos ou sub-micrométricos.

Técnicas de síntese

As técnicas de síntese de materiais cerâmicos podem ser classificadas em: técnicas em fase sólida, onde ocorre a mistura de óxidos, carbonatos ou ambos; técnicas em fase líquida e técnicas em fase vapor.

As rotas de síntese de materiais por via química são definidas como aquelas que não compreendem as etapas tradicionais (mistura, moagem e calcinação) [29]. Além disso, nas rotas de síntese por via química, as temperaturas de calcinação são menores que as utilizadas nas reações em estado sólido devido às distâncias de difusão serem menores nos pós preparados quimicamente [30].

As rotas de síntese por via química promovem melhor controle da composição química, do tamanho e distribuição das partículas, possibilitando assim o controle da microestrutura da cerâmica sinterizada, produzindo um corpo cerâmico com propriedades físicas reproduzíveis [31].

As características esperadas de um pó cerâmico são alta pureza, elevada área de superfície específica, inexistência de aglomerados ou que os mesmos apresentem baixa resistência mecânica, homogeneidade química, fundamental nas cerâmicas eletrônicas, onde as propriedades são definidas pelas quantidades de óxidos dopantes [30].

Reação em estado sólido

O método mais comum de processamento de pós cerâmicos é a reação no estado sólido entre óxidos e/ou carbonatos, onde moagem e calcinação são muitas vezes necessárias para se conseguir uma melhor interação entre os constituintes. Temperaturas relativamente altas são necessárias para que ocorram as reações no estado sólido [30].

Esta técnica requer um contato efetivo entre as partículas reagentes e uma distribuição homogênea de cada elemento para garantir um produto uniforme, portanto a moagem usualmente faz-se necessária, porém esta pode introduzir

contaminantes provenientes dos meios de moagem, causando modificações nas características dos materiais produzidos.

As vantagens do método incluem a facilidade e baixo custo quando comparadas a outras rotas químicas, por essa razão é utilizada em escala industrial. As desvantagens incluem a dificuldade de controlar o crescimento de grãos por empregar altas temperaturas, possível segregação dos dopantes e perda de estequiometria.

Co-precipitação

A técnica de solução conhecida como co-precipitação é uma das mais antigas e utilizadas no preparo de soluções sólidas, tanto em escala laboratorial quanto industrial, devido sua pequena razão custo/benefício [29, 32]. O princípio básico consiste em formar duas soluções, uma contendo os cátions de interesse, e a outra contendo o agente precipitante. Ao misturar as duas soluções, o agente precipitante excede o limite de solubilidade das espécies de interesse que precipitam. Após a precipitação o material obtido é lavado e coletado por filtração. O principal objetivo é manter a mesma homogeneidade química da fase líquida após a remoção do solvente [32]. Esta técnica de síntese apresenta uma série de vantagens em relação ao método convencional de mistura dos óxidos. A sua principal desvantagem é que, em geral, os pós sintetizados são constituídos por aglomerados de partículas nanométricas. Esses aglomerados podem dar origem a heterogeneidades química e/ou física na microestrutura da cerâmica sinterizada. Dependendo da resistência dos aglomerados, durante a sinterização estes podem induzir retração preferencial dando origem a poros consideravelmente grandes. Além disso, a presença de aglomerados pode reduzir a taxa de densificação facilitando o crescimento de grãos e limitando a densidade da cerâmica sinterizada. Para materiais cerâmicos particulados preparados por técnicas de solução, a resistência dos aglomerados pode ser entendida como a ligação das moléculas de água e/ou grupos hidroxila incorporados na estrutura coordenada que são capazes de formar fortes pontes de hidrogênio entre as moléculas adjacentes [33]. Diversas técnicas para controlar a aglomeração

durante a síntese e o processamento dos pós foram sugeridas. Algumas destas envolvem a otimização das condições de precipitação, o uso de tratamentos especiais dos precipitados antes ou após a secagem e a seleção das condições empregadas na calcinação. Ainda assim, aglomerados com resistência mecânica considerável, também chamados de aglomerados sólidos, podem ser formados e sua eliminação deve ser feita por meio da moagem dos pós antes da etapa de conformação [34].

Um dos procedimentos mais utilizados para evitar a formação desses aglomerados consiste em fazer a lavagem do precipitado em meio alcoólico [36]. Esta etapa de lavagem com solventes orgânicos facilita a remoção de compostos solúveis presentes no meio em que a reação de precipitação foi realizada. A composição da solução de lavagem depende da solubilidade e das propriedades químicas do precipitado bem como de sua tendência à peptização, das impurezas a serem removidas e da influência de traços da solução de lavagem sobre o tratamento subsequente do precipitado [33]. Apesar de ter demonstrado ser bastante eficaz, esse procedimento não elimina completamente a água residual do precipitado. Uma forma simples de eliminar toda (ou a maior parte) a água dos géis e, com isto, evitar a formação desses aglomerados sólidos nesta fase do processamento, é com o uso da destilação azeotrópica do precipitado formado disperso em um determinado solvente [36, 37].

Este método é bastante eficaz para a obtenção de pós nanométricos, com boa homogeneidade química e, dependendo das condições experimentais, pode ser usado para obter pós contendo partículas esféricas e com estreita distribuição de tamanho. Este método tem também como vantagem, a possibilidade de introduzir aditivos mais facilmente resultando numa distribuição mais homogênea destes.

Aditivos cerâmicos

Aditivos de processamento constituem uma classe de materiais que são utilizados para auxiliar no processamento cerâmico, antes do processo de sinterização. No caso das cerâmicas avançadas, muitas vezes eles são compostos orgânicos que auxiliam as etapas de mistura e moagem, como os defloculantes, que promovem a defloculação de dispersões cerâmicas, e/ou na etapa de conformação do corpo verde, como os ligantes e lubrificantes. Os ligantes, além de facilitar ou possibilitar a conformação (prensagem, extrusão, moldagem por injeção de pós), têm a principal finalidade de resultar em uma resistência a verde suficiente para o manuseio do corpo conformado. Exemplos de ligantes são álcool polivinílico (PVA), polietileno glicol (PEG), polivinil butiral (PVB) e polimetilmetacrilato de amônio (PMMA). Os aditivos orgânicos são removidos do corpo conformado usualmente por um processo de decomposição térmica (termólise), usualmente entre cerca de 300 e 600°C, antes da etapa de sinterização. Uma das características importantes dos aditivos orgânicos é que eles devem ter um teor de cinza próximo de zero, para não gerar resíduos a base de carbono no corpo cerâmico [38].

Contrariamente aos aditivos de processamento, os aditivos de sinterização são compostos inorgânicos que usualmente permanecem nos materiais após o processo de sinterização. Eles são utilizados para o controle da evolução microestrutural durante a sinterização, por exemplo, para aumentar a velocidade de transporte de matéria e inibir ou restringir o crescimento de grãos. Eles também podem ter a finalidade de resultar em características ou propriedades específicas no corpo sinterizado. Para cada tipo de cerâmica são utilizados aditivos específicos de sinterização. Por exemplo, para a produção de alumina translúcida, utiliza-se pó de Al_2O_3 de elevada pureza (> 99,9% de Al_2O_3) com adição de cerca de 500 ppm de MgO, para restringir o crescimento exagerado de grãos durante a sinterização, e possibilitar a produção de corpos sinterizados com elevada densidade (acima de 99,5% da densidade teórica da alumina, cujo valor é aproximadamente $4,0 \text{ g.cm}^{-3}$). Para a produção de varistores à base de ZnO, são utilizados diversos óxidos, como Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO e CoO, em teores variando entre cerca de 0,5% a 1,0% em mol de cada aditivo, para se alcançar uma

microestrutura no corpo sinterizado que apresente as propriedades elétricas desejadas [38]. Um aditivo cerâmico pode também ser utilizado como estabilizador de fase como no caso da zircônia, onde pequenas adições de ítria são suficientes para estabilizar na temperatura ambiente a fase tetragonal.

Como, em geral, os aditivos de sinterização permanecem no material estes são utilizados em quantidades pequenas, mas suficientes para o efeito desejado. Após a sinterização os aditivos podem estar em solução sólida ou segregados nos contornos de grão, por isso, seu efeito nas propriedades dos materiais devem ser conhecidos.

A sinterização

A sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, no qual pós cristalinos ou não, compactados, são tratados termicamente, em uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão, envolvendo mudanças na microestrutura do material [39, 40].

Do ponto de vista tecnológico, a sinterização é tratada como o processo mais determinante das propriedades e da estrutura do material. Por esta razão, seu estudo consiste em relacionar os aspectos microestruturais da peça sinterizada (porosidade residual, fases, tamanho médio de grão e distribuição de tamanho de grão, homogeneidade estrutural, etc.) com as características dos pós precursores (tamanho médio e distribuição de tamanho de partículas), considerando também as condições de sinterização, tais como temperatura, tempo e atmosfera de sinterização [41], bem como composição e homogeneidade da mistura, pressão de compactação, etc [42].

Quando uma massa de partículas de um ou mais componentes é aquecida sob determinada atmosfera, diversos processos podem ocorrer, tais como dissolução e reação entre os constituintes e entre eles e a atmosfera, formação de novas fases, etc. A densificação é um dos processos possíveis. Para cada um destes processos ocorrer, é necessário que a energia livre total do sistema seja diminuída, este decréscimo de energia é considerado a força motriz do processo. Portanto a força motriz para a sinterização pode ser definida como o decréscimo

da energia livre interfacial, via diminuição da superfície total do sistema de partículas, por meio da eliminação da porosidade [41].

O estudo da sinterização é feito pela observação nas mudanças que ocorrem no compacto de partículas, mudanças estas tanto nas propriedades físicas quanto estruturais. Mudanças nas dimensões do corpo em decorrência da sinterização estão associadas ao processo de diminuição da área superficial do material. Diminuir a área superficial das partículas implica na diminuição da interface sólido-vapor (o que corresponde aos poros do material), e no consequente aumento da interface sólido-sólido tornando o corpo mais denso. Para que isto ocorra, deve haver a retração da estrutura. A retração que ocorre durante a sinterização traz informações a respeito de processos e mecanismos de sinterização de cada material. Durante a sinterização a estrutura passa por grandes mudanças, podendo ocorrer a formação de novas fases, crescimento de grãos, alargamento do contato entre as partículas, fechamento e mudança na distribuição de tamanho de poros, dentre outros [41].

A formação dos contornos de grão e o crescimento dos pescoços ocorrem por meio do transporte de matéria, normalmente processos difusionais atômicos ativados termicamente, preenchendo as regiões de contato inter-partículas até cessar o processo.

O processo de sinterização pode ocorrer tanto por reação no estado sólido quanto na presença de fase líquida. Na sinterização por fase sólida, o processo se desenvolve com todos seus componentes no estado sólido, constituídos por materiais cristalinos ou amorfos. Por outro lado, a sinterização por fase líquida, ocorre quando parte dos componentes passam para o estado líquido e a sinterização é realizada pela interação sólido-líquido.

Esses processos podem densificar o material em estudo parcial ou totalmente, sendo que quando o processo se desenvolve por reação no estado sólido é possível obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto que no caso de formação de fase, o fechamento total dos poros é mais facilmente obtido [41].

Sinterização por reação em estado sólido

Na sinterização por reação em fase sólida, o material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. Existem diversas formas de transporte de material: por fluxo viscoso (caso dos vidros, materiais amorfos e também cristalinos, submetidos à pressão), por difusão atômica ou por transporte de vapor (materiais com alta pressão de vapor). Em todos estes casos, material é transferido para a região de contato entre partículas vizinhas. Outras formas de transporte, até mais eficientes do que estas citadas, devem ser consideradas porque envolvem deslocamento de partículas inteiras, como deslizamento e rotação de partículas, e não deslocamento de átomos individuais. Sejam quais forem os mecanismos atuantes, rigidez e densificação são conseguidas pelo aumento da área de contato entre as partículas e o melhor empacotamento do material [43], seguido do crescimento dos grãos e possível fechamento/eliminação dos poros.

Nos processos que envolvem reações em estado sólido, a região de contato entre as partículas está sujeita a altas pressões, de forma que material é forçado a migrar para essas regiões formando pescoços. Esta é a etapa inicial da sinterização. Nota-se que todos os mecanismos têm como destino a região do pescoço, uma vez que esta é a região sujeita a maior pressão devido a curvatura das partículas. É também importante notar que quando o material tem sua origem na superfície não ocorre densificação. Nos processos em que ocorre densificação, a retração nesta etapa é relativamente pequena (aproximadamente 3-5%).

Na etapa intermediária, a área de contato entre as partículas aumenta e os poros começam a ser eliminados. Não existem poros fechados nesta etapa, apenas poros interconectados. Nesta etapa acontece a maior parte da retração do compacto.

A fase final da sinterização começa quando a densidade relativa do material atinge, aproximadamente, 92% de sua densidade teórica. Neste estágio, a taxa de transporte de massa diminui e os grãos crescem de forma preponderante podendo aprisionar poros em seu interior (poros fechados). A

densificação completa ocorre quando todos os poros são fechados, mas isto raramente acontece, pois a eliminação de poros fechados requer altas energias.

Deve ser considerado que esta divisão em três estágios serve para auxiliar no entendimento dos mecanismos que operam durante a sinterização pois, na maioria dos casos, essas etapas se superpõem. É também importante lembrar que durante todo o processo de sinterização, mecanismos densificantes e não-densificantes operam simultaneamente. Assim, a densificação de um compacto acontecerá se os mecanismos densificantes forem preponderantes. Por essa razão, muitas vezes, são utilizados aditivos de sinterização para tornar predominante um mecanismo densificante específico. Outra opção consiste em empregar um aditivo que irá formar uma fase líquida na sinterização.

Sinterização por fase líquida

A sinterização por fase líquida acontece devido à formação de líquido na estrutura. Este líquido pode ser causado pela fusão de um dos componentes do sistema ou pode ser o resultado de uma reação entre, pelo menos, dois dos componentes do sistema. A ocorrência deste líquido é a maior diferença entre os dois tipos básicos de sinterização, e tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e do aspecto final da estrutura sinterizada. Em termos gerais, pode-se dizer que, em comparação à sinterização por reação em fase sólida, este tipo de sinterização é mais rápido e fecha a estrutura mais facilmente. Os mecanismos de densificação são bastante dependentes da quantidade de líquido presente na estrutura e da interação deste líquido com a fase sólida (molhabilidade, solubilidades entre sólido e líquido, reação para formação de outras fases com absorção ou liberação de energia, etc). Em todo caso, existe sempre uma importante contribuição da ação das forças de capilaridade. Se a molhabilidade do sólido pelo líquido for favorável, estas forças de capilaridade promovem um forte e rápido rearranjo de partículas que leva à densificação. Se a molhabilidade é desfavorável, as forças de capilaridade atuam em sentido oposto, impedindo a densificação e promovendo até o rompimento da estrutura dependendo do volume de fase líquida [43].

Analogamente ao processo de sinterização por reações em estado sólido, neste caso também o processo como um todo é dividido em três estágios.

A primeira e inicialmente rápida retração ocorre no momento em que surge o componente líquido por causa do re-arranjo entre as partículas, causando um melhor empacotamento das mesmas. O valor da retração neste estágio inicial depende do volume do líquido que se forma. O segundo estágio de sinterização, denominado solução/precipitação (ou dissolução/re-precipitação, ou uma combinação entre estes termos) ocorre quando a fase sólida é parcialmente solúvel no líquido. Neste caso, as partículas menores, sujeitas a mais fortes pressões, dissolvem mais rapidamente e difundem pelo líquido indo re-precipitar na superfície das partículas maiores que estão sujeitas a menores pressões. Esta etapa cessa quando a dissolução seguida de difusão e precipitação não puder mais ocorrer. No final do segundo estágio, a estrutura do compacto forma um esqueleto rígido porque a maior parte da retração já aconteceu. Na etapa final, se existir, ocorre a coalescência dos grãos, e se o processo continuar este se desenvolverá por meio de reações em estado sólido [39, 40].

Os aspectos primordiais na sinterização por fase líquida são, então, a formação de uma fase líquida na temperatura de sinterização, o sólido deve ser, ao menos parcialmente solúvel no líquido, e este deve ter alta molhabilidade. Outras propriedades desejáveis do líquido formado são: volume de líquido similar ao volume de poros e baixa ou nula solubilidade do líquido no sólido. É ainda desejável que o coeficiente de difusão do sólido no líquido seja alto o suficiente para que a reação se processe rapidamente.

Comparativamente ao processo de sinterização por reações em estado sólido, a sinterização na presença de uma fase líquida ocorre num tempo mais curto e a densificação final é maior. Por isso, o uso de aditivos que promovam a formação de fase líquida constitui uma abordagem bastante efetiva na fabricação de cerâmicas policristalinas com alta densidade.

Um dos problemas associados com o emprego de aditivos de sinterização é que, exceto para alguns materiais como a alumina, seu efeito não é conhecido nem pode ser previsto por métodos empíricos. Assim, o efeito de cada aditivo cerâmico deve ser estudado para cada material.

Revisão Bibliográfica

Neste item será apresentada uma revisão bibliográfica relacionada com a introdução de aditivos em cerâmicas de céria dopada, enfatizando aqueles autores que fizeram uso das técnicas de mistura de óxidos e co-precipitação.

Yoshida [44] em 1999 mostrou que na solução sólida céria-samária a adição de apenas 1% de óxido de gálio resultou em microestrutura semelhante à da cerâmica sem o aditivo, e a densificação ocorreu à temperatura de aproximadamente 150°C inferior a usual.

Kleinlogel e Gauckler [45] em 2001 estudaram o efeito produzido por diferentes metais de transição (Co, Mn, Cu, Fe e Ni) na densificação da céria-gadolínia. Todos os metais de transição demonstraram ser benéficos para a densificação, mas o Co foi o que permitiu obter melhores resultados.

Em 2002 Lewis e colaboradores [46] utilizaram o cobalto como aditivo de sinterização na $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$. Medidas de difração de raios X indicaram que o Co estava localizado na superfície das partículas da céria-gadolínia. Após tratamento térmico a 650°C e comparando os resultados do material com e sem aditivos, os autores verificaram que o parâmetro de rede diminuiu. Medidas de espectroscopia de impedância revelaram que a condutividade elétrica da céria-gadolínia com Co aumentou para amostras sinterizadas em temperaturas mais baixas (980°C por 4 horas). Observações da microestrutura por microscopia eletrônica de transmissão revelaram que grande parte do aditivo estava depositado nos contornos de grão.

Em 2003 Fagg e colaboradores [47] mostraram que adições de 2% em mol de $CoO_{1,333}$ na $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ resultou em cerâmicas com densidade entre 95 e 99% da densidade teórica, após tratamentos térmicos entre 900 e 1100°C. A condutividade eletrônica, entretanto, aumentou com o aumento da temperatura.

No ano de 2004, Lee, Choi, Ryu, Shin e Kim [48] relataram que a densidade hidrostática da céria-gadolínia aumentou quando adições de Al_2O_3 se deram em frações de até 2% mol e, para quantidades acima dessa porcentagem, o valor da densidade da cerâmica diminuiu. A diminuição no tamanho de grãos se deu pelo fato de ocorrer segregação da alumina nos contornos de grão. O

parâmetro de rede também diminuiu devido a substituição do Ce^{4+} por um íon menor de Al^{3+} na estrutura da céria.

No mesmo ano, Zhang, Ma, Kong, Chan, Hing e Kilner [49] investigaram o efeito de adições de Fe_2O_3 nas propriedades elétricas e densificação da céria: 10% mol gadolína. Os autores constataram que mesmo com pequenas adições do óxido (0,5%), houve redução da temperatura de sinterização em 200°C. Para amostras de céria-gadolína contendo 0,5% do aditivo e sinterizadas a 1300°C por 5 horas, a densidade alcançada foi de 95% da densidade teórica, enquanto para cerâmicas sem aditivos e sinterizadas nas mesmas condições, a densidade foi de 82% da densidade teórica. A condutividade elétrica dos contornos de grão foi significativamente melhorada com pequenas adições do óxido.

Em 2005, Zhang e colaboradores [50] adicionaram, via mistura de óxidos, frações entre 0,1 e 3% de Fe_2O_3 ao pó precursor de $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ preparado por co-precipitação mostrando que a temperatura de sinterização diminuiu de 1310°C (adição de 0,1% Fe) para 1104°C (adição de 3% Fe). Foi também mostrado que a densificação máxima se deu para dopagens com 1% Fe. Para adições de 0,5% obteve-se 97% da densidade teórica contra apenas 86% para o material sem aditivo, na temperatura de 1350°C. O trabalho mostrou ainda que adições de ferro exerce grande influência no crescimento de grãos.

Adições de Mn na céria: 10% mol gadolína e seus efeitos foram estudados por Park e Yoo [51]. Os autores verificaram que a adição do metal não favorece a condutividade iônica, nem estende o domínio eletrolítico. Notaram também que apesar de não apresentar fases intermediárias, observou-se deposições de Mn nos contornos de grãos, indicando que o limite de solubilidade do manganês é inferior a 1%.

No ano seguinte, em 2006, Gil, Tartaj, Moure e Durán [52] publicaram um estudo sobre o efeito de adições entre 0,2 e 2% em massa de Bi_2O_3 como aditivo de sinterização em cerâmicas de céria dopada com gadolína. Os principais resultados obtidos foram: 99% da densidade teórica para amostras contendo até 0,5% massa do aditivo e sinterizadas a 1200°C por 4 horas. Amostras contendo até 1% em massa do óxido de bismuto mostraram um aumento na condutividade iônica total do eletrólito. A melhor cerâmica obtida foi aquela contendo 1% em

massa do aditivo e sinterizada a 1400°C por 2 horas, que resultou em condutividade iônica igual a 4 S.m^{-1} a 700°C, e energia de ativação de 0,58 eV.

Os mesmos autores publicaram em 2007 [53] um estudo da densificação e da microestrutura de cerâmicas de céria-gadolínia contendo óxido de bismuto como aditivo. Obtiveram cerâmicas com densidade entre 98 e 99% da densidade teórica do material quando sinterizadas em temperaturas entre 1200 e 1400°C por tempos entre 2 e 4 horas, conseguindo uma redução de 250 a 300°C na temperatura de sinterização da cerâmica. A principal causa atribuída foi a presença de uma fase líquida formada durante o processo de sinterização. O tamanho médio de grãos foi significativamente influenciado pelo aditivo.

No mesmo ano, Nicholas e De Jonghe [54] mostraram, por meio de gráficos de retração linear, os efeitos das adições de 1, 3 e 5% mol de nitratos de vários metais na $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$. Os autores mostraram que nitratos de Cu, Co, Fe, Mn, Li e Zn reduziram a temperatura de sinterização das cerâmicas, enquanto Ca, Mg e Ni tiveram pouca influência e, ainda mais, que Al e K acarretaram no aumento da temperatura de sinterização. Mostraram ainda a possibilidade de sinterizar a 800°C, a céria-gadolínia usando 3% mol de lítio como aditivo de densificação da cerâmica.

Tadokoro e Muccillo [55] estudaram em 2007, o efeito de diferentes frações de Dy como co-dopante em cerâmicas de céria-ítria. A síntese dos pós deu-se por co-precipitação dos hidróxidos. A calcinação foi realizada na temperatura de 400°C por 2 horas. O pó foi então compactado e sinterizado a 1450°C por 4 horas, formando cerâmicas com 95% da densidade teórica e a máxima condutividade foi obtida para o menor valor do co-dopante.

No mesmo ano, Tadokoro e Muccillo [56] mostraram que a adição de Pr e Tb na céria-ítria resulta em diminuição da condutividade elétrica, apesar do Pr favorecer a diminuição no tamanho médio de grãos.

Em 2008, Cho e colaboradores [57] realizaram um estudo do efeito do CaO na condutividade elétrica da $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ contendo 500 ppm de SiO_2 . Adições acima de 2% mol de CaO resultaram em diminuição da resistividade dos contornos de grão a 300°C, passando de 746,7 kΩ.cm para 2,8-3,5 kΩ.cm. Aumentando a concentração do aditivo para 10% mol, a resistividade aumentou de 3,1 para 40 kΩ.cm. Os autores concluíram que a condutividade elétrica dos

contornos de grão aumenta devido ao CaO combinar-se ao silício proveniente das impurezas formando uma fase intergranular. Por outro lado, o aumento na resistividade no interior dos grãos foi explicado como sendo devido aos efeitos deletérios da associação entre Vö e Ca_{Ce}”.

Ayawanna e colaboradores [58] publicaram um trabalho em 2009 sobre o estudo de adições de cobalto na densificação e condutividade elétrica da céria-samária e da céria-samária-ítria. Resultados de DRX mostraram que o cobalto muda para Co₃O₄ a 900°C e para Co₃O₄+CoO a 1300°C. A densificação melhorou para sinterizações em temperaturas mais baixas e houve melhoria na condutividade da céria-samária quando utilizado o aditivo. Para a céria-samária-ítria, o uso do cobalto resultou em uma melhoria significativa na condutividade do contorno de grãos mesmo para cerâmicas sinterizadas a 1300°C.

No mesmo ano, Esposito, Zunic e Traversa [59] utilizaram pós de céria-samária preparados por co-precipitação e adicionaram frações entre 0,1 e 10% de lítio na forma de nitrato. Como resultado, conseguiram reduzir significativamente a temperatura de sinterização das cerâmicas. A fase líquida promovida pelo lítio resultou em cerâmicas densas e com aumentada condutividade principalmente no contorno de grãos, comparadas com aquelas sem aditivos. Observaram também que parte do lítio depositou-se no contorno de grão, gerado provavelmente pela reação do cátion com impurezas já presentes no pó precursor.

No ano de 2010, Gao, Zhou, Zheng, Gu, Chen e Guo [60] adicionaram 0,4% mol de óxido de zinco em pós de céria-ítria e obtiveram cerâmicas com 96% da densidade teórica a 1375°C, cerca de 200°C abaixo da temperatura de sinterização de amostras sem aditivos. Resultados de difração de raios X mostraram aumento no parâmetro de rede para amostras contendo 0,6% mol de zinco, sugerindo que este seja o limite de solubilidade para a estrutura fluorita da céria, concentração esta, que apresentou a maior condutividade iônica. Análise por espectroscopia dispersiva por raios X (EDS) mostrou ainda deposição do Zn na superfície da amostra.

Estes estudos mostram, de forma geral, que os aditivos exercem influência considerável na sinterização de cerâmicas à base de céria. Além disso, podem também resultar em diferenças microestruturais significativas, mesmo em teores relativamente baixos ($\leq 1\%$). Nem todos os trabalhos mencionados relataram o

efeito do aditivo nas propriedades elétricas, mas é provável que estas também sofram alterações em decorrência de mudanças na microestrutura.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais precursores, as técnicas empregadas no processamento para obtenção tanto dos pós quanto de compactos a verde e sinterizados, e as técnicas de caracterização utilizadas.

Materiais

Os materiais precursores utilizados na preparação da CeO_2 : 10% mol Gd_2O_3 (GDC) contendo entre 0 e 1,5% mol de aditivos (Ca e Li) por mistura de óxidos foram a céria 10% mol gadolínia (solução sólida comercial), carbonato de cálcio e carbonato de lítio.

Na preparação da CeO_2 : 10% mol Gd_2O_3 contendo 1,5% mol de aditivos (Ca e Li) por co-precipitação foram utilizados os seguintes materiais: nitrato de cério hexahidratado, óxido de gadolínio, carbonato de cálcio, carbonato de lítio, hidróxido de amônio, ácido nítrico, ácido oxálico, álcool etílico absoluto, álcool isopropílico e álcool n-butílico.

A Tabela 3 lista algumas características dos materiais utilizados fornecidas pelos fabricantes.

Os materiais precursores foram utilizados como-recebidos, ou seja, sem purificação adicional.

A composição escolhida para a preparação da solução sólida pelo método da co-precipitação foi a mesma do material comercial, para fins comparativos. Os teores dos aditivos foram calculados em % em mol do metal e variaram entre 0 e 1,5%.

Tabela 3 - Especificações dos materiais utilizados.

Material	Fórmula Molecular	Fabricante	Pureza	Massa molecular (g.mol ⁻¹)
Céria-10%mol Gadolínia	(CeO ₂) _{0,9} (Gd ₂ O ₃) _{0,1}	Fuel Cell Materials	-----	191,16
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	Vetec	P.A.	100,09
Carbonato de lítio	Li ₂ CO ₃	Alfa Aesar	99%	73,90
Nitrato de cério hexahidratado	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Aldrich	99,99%	434,23
Óxido de gadolínio	Gd ₂ O ₃	Strem Chemicals	99%	362,6
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	-----	P.A.	35,06
Ácido Oxálico	H ₂ C ₂ O ₄	-----	P.A.	126,08
Ácido nítrico	HNO ₃	-----	P.A.	63,02
Álcool etílico absoluto	C ₂ H ₅ OH	-----	P.A.	46,068
Álcool iso-propílico	C ₃ H ₈ O	-----	P.A.	60,094
Álcool n-butílico	C ₄ H ₁₀ O	-----	P.A.	74,12

Métodos de síntese

Síntese por mistura de óxidos

As composições das amostras contendo aditivos foram preparadas pesando as quantidades calculadas estequiometricamente de GDC e dos carbonatos de Cálcio e Lítio. A mistura e homogeneização foi feita em almofariz de ágata por 15 minutos, com álcool isopropílico. A secagem se deu em estufa por 30 minutos.

Tanto a solução sólida comercial quanto a mistura desta com os aditivos foram conformadas e sinterizadas para a caracterização dos mesmos. Corpos de prova da solução sólida comercial na forma de pastilhas com diâmetro de 10 mm foram preparados por compactação uniaxial (300 kg.cm⁻²) e sinterizados, inicialmente, variando-se as temperaturas de patamar entre 1300 e 1550°C e posteriormente, variando-se o tempo de patamar entre 1 a 10 horas em um forno

resistivo Lindberg tipo caixa, a fim de determinar a melhor condição de sinterização para o material estudado.

As misturas da solução sólida comercial com os aditivos foram também compactados uniaxialmente como descrito anteriormente, e a sinterização foi feita com taxa de aquecimento de 5°C/minuto até a temperatura de 900°C durante 1 hora e então novo aquecimento, com taxa de aquecimento de 5°C/minuto até patamares entre 1100 e 1400°C por um período de 2 horas. O resfriamento foi feito a uma taxa de 5°C/minuto.

Para melhor visualização e compreensão sobre o processamento dos pós, a figura 3 mostra o diagrama de blocos da preparação de eletrólitos sólidos por mistura de óxidos.

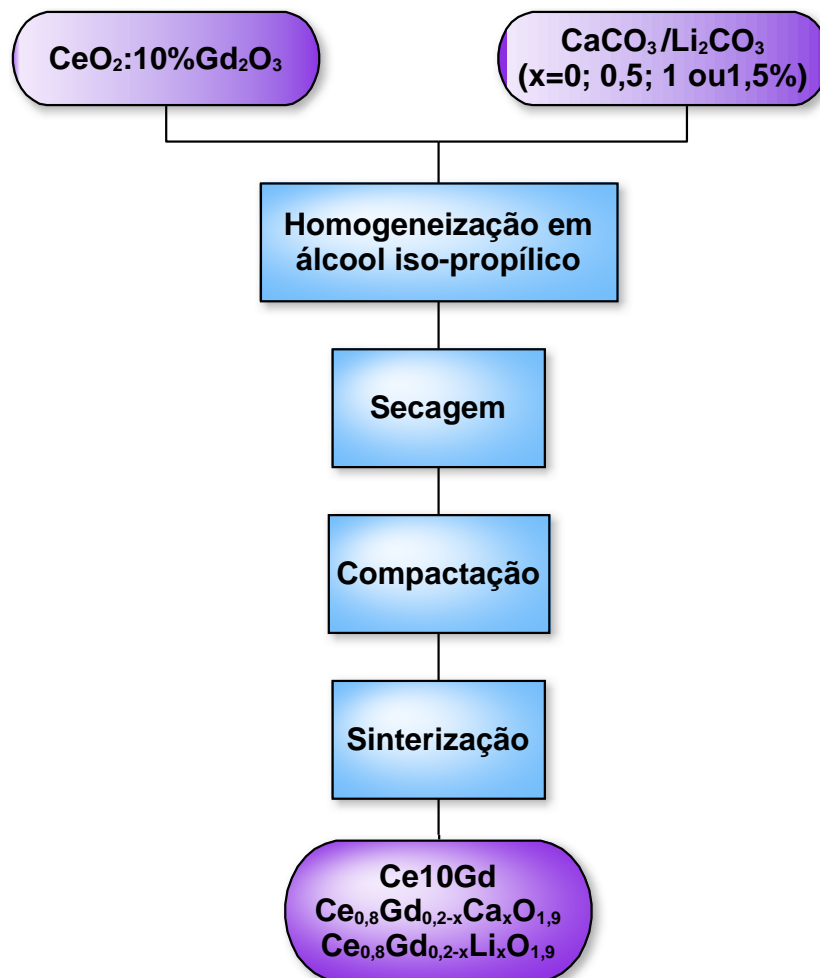


Figura 3 - Diagrama de blocos do processo de obtenção dos pós por mistura de óxidos.

O tratamento térmico em etapas teve o intuito de decompor termicamente os carbonatos presentes nas amostras.

Síntese por co-precipitação dos oxalatos

Inicialmente foram preparadas soluções estoque dos nitratos dos cátions de interesse. Essas soluções foram preparadas da maneira descrita a seguir.

Para o nitrato de cério, foi feita a dissolução do nitrato de cério hexahidratado precursor em água deionizada sob agitação. O nitrato de gadolínio foi dissolvido sob agitação e aquecimento em uma solução aquosa de ácido nítrico. As soluções estoque dos aditivos foram preparadas dissolvendo os carbonatos metálicos em solução aquosa de ácido nítrico sob agitação.

A determinação da concentração das soluções estoque dos cátions foi feita por gravimetria. Foi fixada a concentração da solução dos cátions em 1 M, e a concentração da solução do agente precipitante, em 0,05 M. Estas condições foram tomadas de trabalhos anteriores [20, 27].

Os pós produzidos por co-precipitação dos oxalatos foram sintetizados em três etapas. Primeiramente foi produzido apenas pós de céria-gadolínia pura (GDC), então foram preparados os pós de céria-gadolínia contendo cálcio (CGCa) como aditivo e finalmente pós de céria-gadolínia contendo lítio (CGLi). Porém, para todos eles a rota de processamento/parâmetros foram os mesmos e são detalhados a seguir. O procedimento adotado é baseado no trabalho de Tadokoro e colaboradores [61].

Inicialmente os nitratos dos cátions de interesse foram misturados e homogeneizados. Essa solução de cátions foi então gotejada sobre uma solução aquosa do agente precipitante, formando um precipitado fino de coloração branca.

Após a precipitação, as etapas subsequentes foram dispersão do precipitado, filtração e lavagens com água deionizada. A desidratação do precipitado foi feita com lavagens em álcool etílico (absoluto) e álcool isopropílico. Uma última dispersão foi feita em álcool n-butílico seguida de destilação em roto-evaporador. A secagem completa do precipitado foi feita em estufa a 60°C por 144 horas.

Após a secagem, o material foi desaglomerado em almofariz de ágata, calcinado e assim, iniciada a caracterização dos pós. A temperatura de calcinação foi determinada por análise térmica. Os pós produzidos foram então compactados uniaxialmente em matriz de aço inoxidável de 8 mm de diâmetro seguida então de prensagem isostática. Essas pastilhas foram então sinterizadas em temperaturas que vão desde 1200 a 1500°C com patamares variando de 2 a 6 horas e taxa de aquecimento de 5°C/minuto em um forno resistivo Lindberg tipo caixa.

A figura 4 mostra o diagrama de blocos do processo de síntese por co-precipitação dos pós.

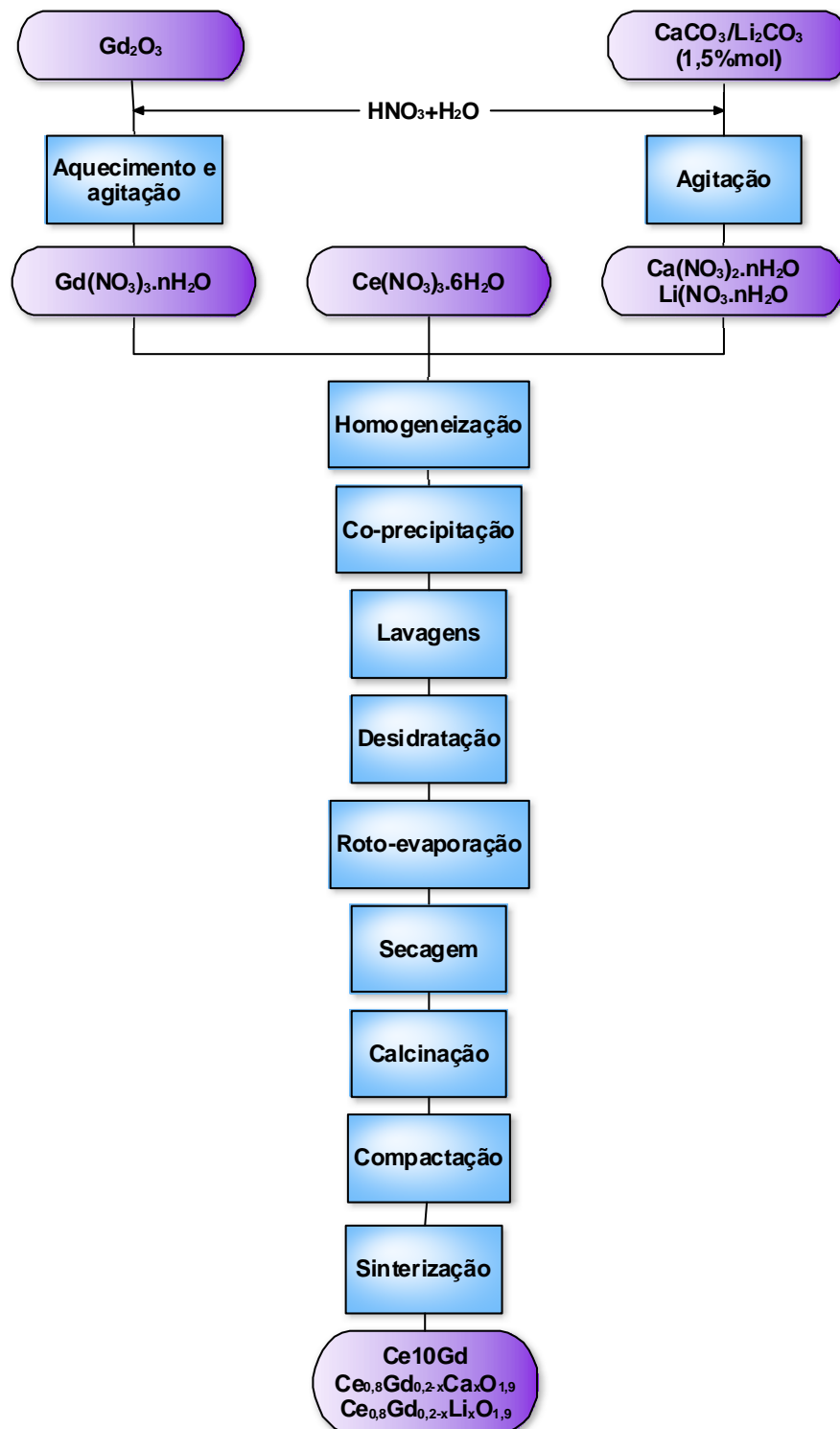


Figura 4 - Diagrama de blocos do processo de síntese de pós via co-precipitação dos oxalatos e preparação das pastilhas.

Técnicas de caracterização

Análise Térmica

Análises térmicas podem ser definidas como medidas de propriedades químicas e físicas dos materiais em função da temperatura.

As medidas de variação (ganho ou perda) de massa (análise termogravimétrica - TG) e a medida da diferença de temperatura entre uma amostra e um padrão (Análise térmica diferencial - DTA) foram realizadas simultaneamente em um equipamento Netzsch, modelo STA 409 (FAPESP nº 95/05172-4).

As condições de medida para a análise do carbonato de cálcio foram: taxa de aquecimento de 10°C/minuto até a temperatura de 1000°C e taxa de resfriamento de 10°C/minuto utilizando ar sintético, o padrão no DTA foi a α -Al₂O₃ e utilizado cadinho de alumina como suporte para o pó.

Para o carbonato de lítio as condições de medida foram: taxa de aquecimento de 10°C/minuto até a temperatura de 800°C e taxa de resfriamento de 10°C/minuto utilizando ar sintético, o padrão no DTA foi a α -Al₂O₃ e utilizado cadinho de alumina como suporte para o pó.

As condições de análise dos materiais produzidos por co-precipitação foram: taxa de aquecimento de 10°C/minuto até a temperatura de 1000°C e taxa de resfriamento de 10°C/minuto utilizando ar sintético, o padrão no DTA foi a α -Al₂O₃ e cadinho de alumina como suporte para o pó.

A dilatometria, uma outra técnica de análise térmica, mede a variação no comprimento de uma amostra durante um ciclo de aquecimento e resfriamento, consistindo uma técnica eficaz para auxiliar os estudos da sinterização. O dilatômetro é utilizado para estudar a dependência entre a dilatação térmica linear e a temperatura de corpos sólidos, como metais, materiais cerâmicos, vidros, polímeros entre outros.

A retração linear das amostras foi verificada em um dilatômetro horizontal Setaram modelo Labsys (CNPq nº 504562/2004-5) do CC CH do IPEN. As condições da análise foram: taxa de aquecimento de 10°C/minuto até a

temperatura de 1400°C em atmosfera estática de ar sintético e taxa de resfriamento de 10°C/minuto até a temperatura ambiente.

Difração de Raios X

A difração de raios X é uma técnica que permite a identificação de fases cristalinas, realizar análise quantitativa, determinação de parâmetros de rede, tamanho médio de cristalito, entre outros.

Esta técnica consiste na detecção de um feixe de raios X difratado após incidir sobre um material. Quando os átomos estão regularmente espaçados na rede cristalina e a radiação incidente tem a mesma ordem de grandeza deste espaçamento, ocorrerá a difração desta radiação, sendo as interações construtivas descritas pela Lei de Bragg de acordo com a equação (2):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

onde:

n = número inteiro de comprimento de onda

λ = comprimento de onda da radiação incidente

d = espaçamento interplanar

θ = ângulo de incidência da radiação

Em geral a identificação de fases cristalinas é feita por comparação com dados existentes em bancos de dados como JCPDS ou ICDD.

A verificação/identificação das fases cristalinas presentes nos materiais foi feita através de um difratômetro Bruker – AXS, modelo D8 Advance (FAPESP nº 96/09604-9), utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre com λ de 1,54056 Å.

A análise foi feita nas pastilhas preparadas com pós comerciais de GDC sinterizados a 1550°C e aqueles contendo aditivos produzidos por mistura de óxidos e sinterizados a 1250°C/2 h, para efeito de comparação.

Análises de difratometria de raios X também foram realizadas nas amostras co-precipitadas, tanto dos pós secos quanto dos calcinados a fim de verificar a cristalinidade dos mesmos.

A análise foi realizada no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com varredura de $0,05^\circ$ por 3 segundos, com exceção dos pós secos que foram medidos no intervalo $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com varredura de $0,1^\circ$ por 1 segundo.

Nas medidas do tamanho médio de cristalito, as condições foram: intervalo $25^\circ \leq 2\theta \leq 31^\circ$ para as reflexões do plano (111), com varredura de $0,01^\circ$ por 5 segundos, utilizando com padrão, pó de silício de alta pureza. O tamanho médio de cristalito foi calculado através da equação de Scherrer [62] (3):

$$t = \frac{0,9\lambda}{\sqrt{(B_s^2 - B_{Si}^2)} \cos \theta} \quad (3)$$

onde:

t = tamanho de cristalito

λ = comprimento de onda da radiação incidente

B_s = largura à meia altura do pico da amostra

B_{Si} = largura à meia altura do pico do material padrão

Θ = ângulo de Bragg

Para os cálculos de parâmetros de rede associados aos picos de difração, foram calculados utilizando a equação (4):

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4)$$

onde:

a = parâmetro de rede

d = espaçamento interplanar

(h,k,l) = índices de Miller

Adsorção Gasosa

A área de superfície específica dos pós produzidos por co-precipitação foi determinada pelo método de adsorção gasosa utilizando o modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett & Teller em 1939 (BET), que descreve a adsorção física de gases, normalmente N_2 , em superfícies sólidas. Os dados da quantidade acumulada de gás adsorvido versus a pressão a uma dada temperatura são utilizados para a construção da isoterma de adsorção.

As medidas foram realizadas em um analisador NOVA-1200 BET Surface Area Analyzer (Quantachrome Corporation) do Laboratório de Insumos do CCTM, após secagem dos pós a 300°C . A área superficial das partículas foi estimada pela equação (5) [63]:

$$S = \frac{X_m N_0 A_0}{wM} \quad (5)$$

onde:

S = área superficial

X_m = quantidade de gás necessária para saturar a superfície com uma monocamada atômica

N_0 = número de Avogadro

A_0 = área de ocupação média da molécula de gás

w = massa da amostra

M = massa molar do gás

Microscopia Eletrônica de Varredura

Na microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons é acelerado entre um catodo e um anodo, passando através de lentes condensadoras e varre a superfície da amostra contida numa câmara mantida sob vácuo. O resultado desta interação promove elétrons secundários, retroespalhados, Auger, emissão de raios X, catodoluminescência e emissão de fótons. Os elétrons secundários,

retroespalhados e raios X são utilizados para determinar características como composição química e informações de topografia da amostra.

A observação de forma e tamanho de grãos das amostras sinterizadas e partículas/aglomerados dos pós calcinados foi feita em um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL30 do Laboratório de Microscopia Eletrônica do CCTM.

Para observação dos pós, o material foi depositado diretamente sobre o porta-amostra. A preparação das amostra em forma de pastilhas foi feita, primeiramente cortando a amostra transversalmente, seguida de embutimento, lixamento, polimento e ataque térmico. O ataque térmico foi feito sempre a uma temperatura 100°C abaixo da temperatura de sinterização por 50 minutos. Então a amostra foi montada sobre o porta-amostra. Para finalizar, tanto para as amostras de pós quanto para pastilhas, é realizado um recobrimento de ouro por sputtering.

As micrografias mostradas foram feitas utilizando elétrons secundários.

O tamanho médio de grãos foi determinado utilizando-se o método de Mendelson [64] ou método dos interceptos. O tamanho médio de grãos é dado pelo produto entre a média dos interceptos medidos e uma constante de proporcionalidade. A equação para determinação do tamanho médio de grãos é dada pela equação (6):

$$G = 1,56 \cdot \bar{e} \quad (6)$$

onde:

G = tamanho médio de grãos

\bar{e} = média dos interceptos

Para o cálculo do tamanho médio de grãos foram feitas diversas imagens, em diferentes regiões, em cada amostra, para ter uma estatística aceitável (mínimo de 500 grãos/amostra).

Densidade Aparente

As medidas de densidade aparente foram realizadas utilizando-se o princípio de Arquimedes, que no século III a. C., formulou a lei fundamental da hidrostática, onde afirma que todo corpo mergulhado num líquido está sujeito a uma força denominada empuxo, que atua de baixo para cima, e é igual ao peso do volume de líquido deslocado. A determinação da densidade pelo método de Arquimedes envolve unicamente medidas de massa. Sendo assim, a mesma pode ser determinada com grande precisão e exatidão com a utilização de uma balança analítica. O líquido mais comumente utilizado é a água, porém, a princípio qualquer líquido pode ser utilizado, contanto que sua densidade seja conhecida.

O procedimento para a determinação da densidade hidrostática dos corpos sinterizados foi primeiramente imergir esse corpos de prova em água destilada e fervê-los por duas horas (o intuito de ferver as amostras é completar os poros acessíveis presentes nas mesmas com água). Após o resfriamento, foram feitas as pesagens das massas imersa (m_i) e úmida (m_u), bem como a temperatura da água, pois a densidade da água é diretamente influenciada pela sua temperatura. As amostras foram então, secas em estufa a 120°C, resfriadas e novamente pesadas (massa seca, m_s).

Com todos esses dados, é possível, a partir da equação (7), calcular a densidade do material.

$$d_{hid} = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) * d_{H2O} \quad (7)$$

Espectroscopia de Impedância

Medidas de espectroscopia de impedância foram feitas em um analisador (Hewlett Packard, modelo 4192A) na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz com amplitude de sinal AC de 100 mV e temperaturas entre 180 e 410°C. Para as medidas elétricas, eletrodos de prata foram aplicados sobre as superfícies das

amostras, seguidas de tratamento térmico a 400°C para eliminação do solvente e fixação das partículas metálicas. As medidas foram feitas em uma câmara de inconel que permite medir três amostra em uma mesma sequência experimental. A análise dos dados foi feita com programa disponível no laboratório [65].

Condutividade Elétrica

A resistência das amostras, determinada por medidas de espectroscopia de impedância pode ser facilmente relacionada com a resistividade (ρ) ou com a condutividade elétrica (σ) do material pelas seguintes relações da equação (8):

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{S} \quad (8)$$

onde:

l = espessura da amostra

S = área da amostra

A dependência da condutividade elétrica com a temperatura pode ser obtida através da equação (9):

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (9)$$

onde:

σ_0 = fator pré exponencial

E = energia de ativação aparente para o processo de condução

k = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

Plotando um gráfico de $(\ln \sigma T) \times (1000/T)$ obtém-se um segmento de reta com o qual, pelo coeficiente angular, calcula-se a energia de ativação térmica (E).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados inicialmente os resultados obtidos na caracterização dos materiais preparados por reação em estado sólido e posteriormente dos materiais preparados por co-precipitação.

Materiais preparados por reação em estado sólido

A figura 5 mostra as curvas termogravimétrica e termodiferencial do carbonato de cálcio.

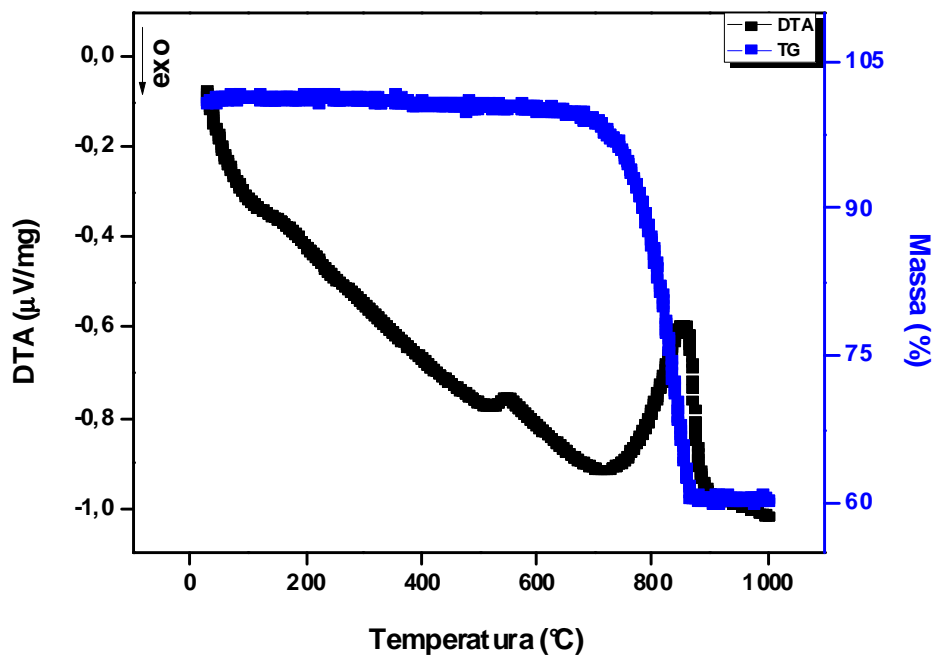


Figura 5 - Curvas termogravimétrica (azul) e termodiferencial (preto) do carbonato de cálcio.

A curva termogravimétrica indica que a massa até aproximadamente 650°C é praticamente constante e que a partir desta temperatura há o início da decomposição do carbonato, resultando em uma perda de massa de 39,7%, próxima do valor teórico (43,97%) calculado pela equação (10):



Na curva termodiferencial é possível observar um pico endotérmico acentuado a aproximadamente a 847°C correspondente à decomposição do carbonato em óxido de cálcio. A literatura indica esta decomposição próxima de 900°C [66].

Nota-se um pico endotérmico próximo a 500°C que pode estar relacionado à decomposição térmica ao hidróxido de cálcio, presente no carbonato de cálcio em estudo. Koga e colaboradores [67], sintetizaram carbonato de cálcio através da reação entre $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$ e CaCl_2 . Resultados de análise térmica indicaram um pico corresponde à decomposição térmica do hidróxido de cálcio (decomposição esta que ocorreu na temperatura de próxima de 260°C), formado durante a síntese do material quando o pH da solução de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$ foi de 13,5. T.Sato e colaboradores [68] realizaram um estudo sobre a decomposição térmica do hidróxido de cálcio e relataram que esta decomposição ocorre entre 426 e 454°C, com a ocorrência de um pico endotérmico. Lin [69] cita em seu trabalho que a temperatura de decomposição do hidróxido de cálcio acontece a 550°C. Assim, os valores encontrados na literatura para a decomposição térmica do hidróxido de cálcio variam consideravelmente (260-550°C). Dessa forma, é possível atribuir o evento endotérmico observado na figura 5 como uma possível decomposição do hidróxido de cálcio presente no material precursor.

Na figura 6 são mostradas as curvas termogravimétrica e termodiferencial do carbonato de lítio.

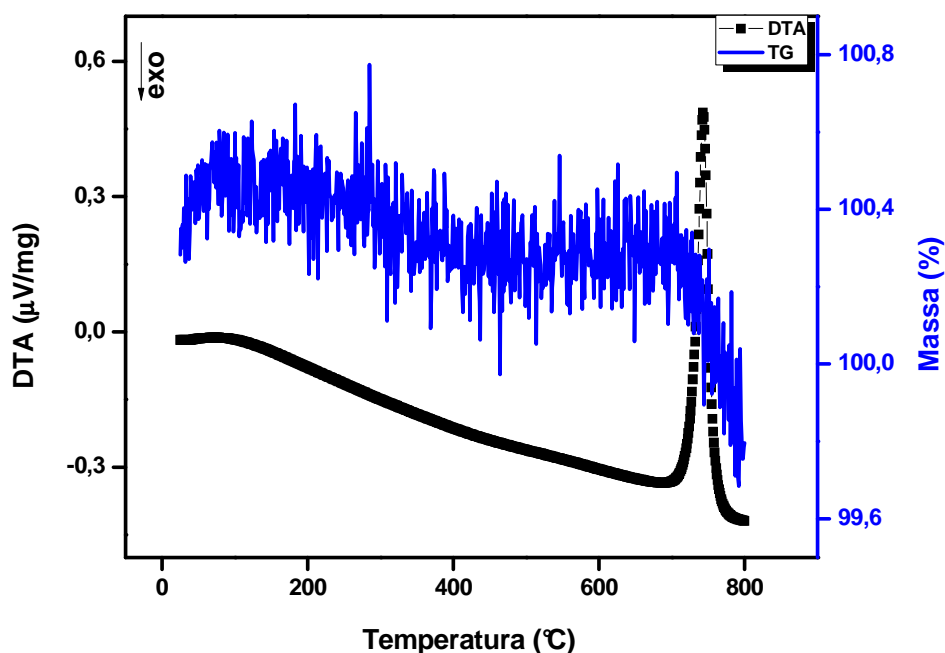


Figura 6 - Curvas termogravimétrica (azul) e termodiferencial (preto) do carbonato de lítio.

Na curva termodiferencial observa-se uma pequena ondulação endotérmica a aproximadamente 100°C que, provavelmente, está associada com a eliminação de água fisicamente adsorvida. Um pico endotérmico foi detectado a 743°C, muito próximo da temperatura de fusão teórica do carbonato de lítio (723°C [66]). Os carbonatos do grupo I (família IA da tabela periódica, que tem como elementos Li, Na, K, Rb, Cs e Fr), são particularmente estáveis e fundem-se antes de sofrerem decomposição a óxidos em temperaturas da ordem de 1000°C [66].

Não foi possível determinar a perda de massa total ao final da análise termogravimétrica, devido ao fato do carbonato de lítio ter, como explicado anteriormente, fundido abaixo de 800°C.

As figuras 7, 8 e 9 mostram a retração linear das amostras de céria-gadolínia pura (GDC) e céria-gadolínia contendo 1,5% mol de aditivos (CGCa e CGLi) por meio de gráficos de dilatométrica.

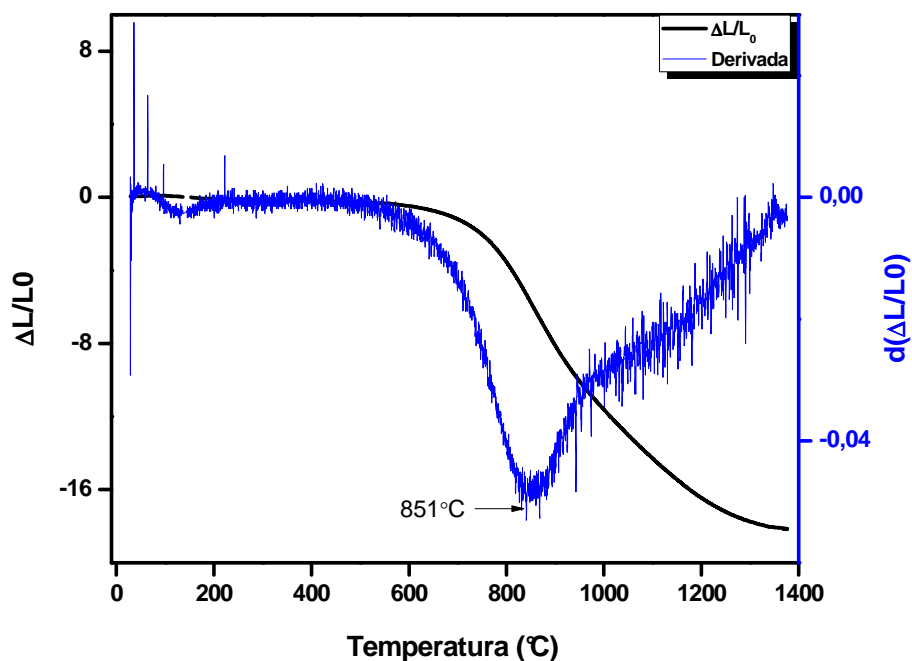


Figura 7 - Retração linear da céria-gadolínia pura.

A retração total obtida para a céria-gadolínia pura (figura 7) até 1400°C foi de 18%. As temperaturas, inicial e final, de retração foram aproximadamente 670 e 1340°C, respectivamente. A máxima retração foi obtida por meio da derivada da curva (em azul), que apresentou um ponto de inflexão a 851°C. Observa-se na curva derivada, uma segunda mudança na sua inclinação a aproximadamente 1000°C, muito provavelmente relacionada a alguma mudança nos mecanismos de sinterização do material.

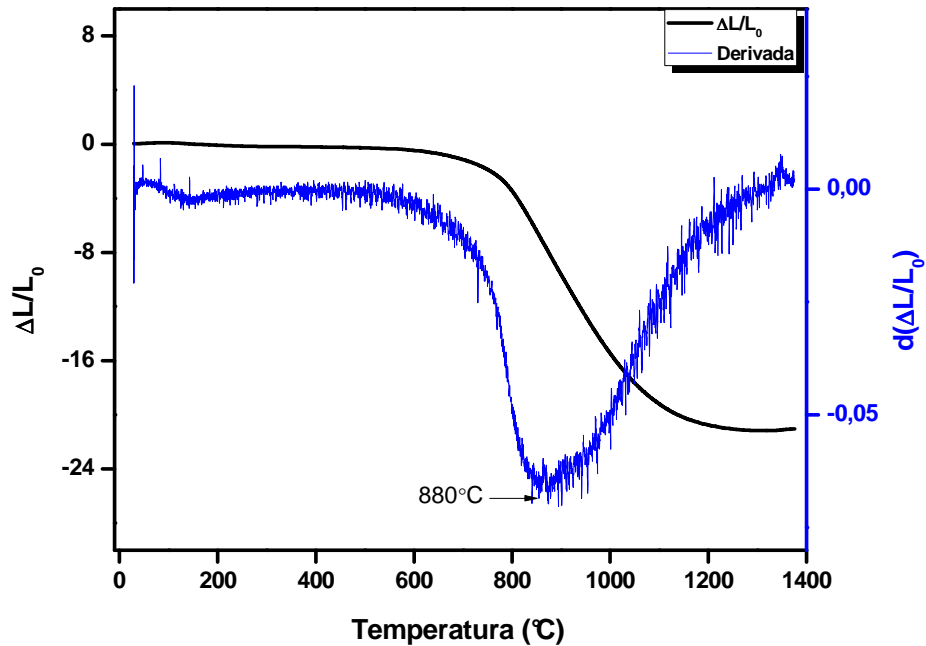


Figura 8 - Retração linear da céria-gadolínia contendo 1,5% mol de cálcio como aditivo.

Para a amostra contendo cálcio como aditivo de sinterização (figura 8), obteve-se retração total até 1400°C de 21% mostrando que o cálcio melhora a densificação da céria-gadolínia. As temperaturas, inicial e final, de retração foram respectivamente 663 e 1150°C, consideravelmente inferiores àquelas da céria-gadolínia sem aditivos. Pela derivada da curva (em azul) obteve-se a temperatura de retração máxima, ocorrendo a 880°C. Neste caso não foi observada uma segunda mudança de inclinação em temperaturas mais elevadas. Portanto, pode-se concluir que o cálcio acelera o mecanismo de densificação da matriz céria-gadolínia pelo favorecimento do mecanismo densificante.

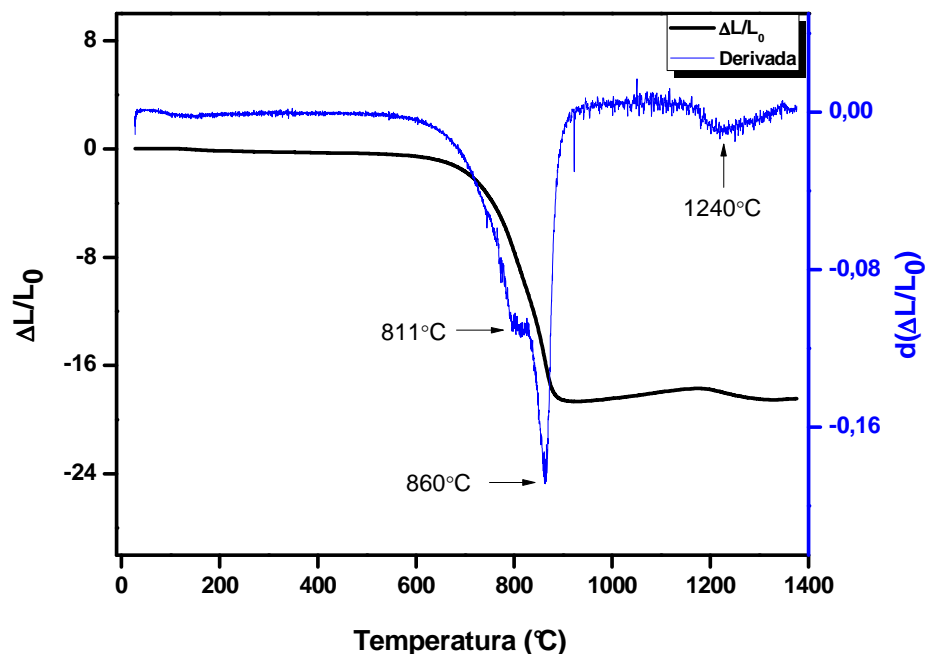


Figura 9 - Retração linear da céria-gadolínia contendo 1,5% de lítio.

A retração total para a amostra contendo lítio (figura 9) foi de 18,5% a 1400°C. A retração se inicia a 645°C e cessa a 914°C, quando o compacto começa a expandir. Essa expansão termina a 1176°C. A partir da derivada da curva (em azul), obteve-se a temperatura de retração máxima do material a 860°C. Porém, são observados mais dois picos na curva derivada: o primeiro a 811°C, que pode estar associado à fusão do carbonato de lítio, que como visto anteriormente pela análise térmica, ocorre a partir de 723°C.

É importante notar que para a amostra contendo lítio, a retração teve início 25°C abaixo da temperatura da céria-gadolínia pura. Por outro lado a amostra contendo cálcio apresentou temperatura inicial de retração pouco inferior (7°C) à da céria-gadolínia pura, apesar da retração total ser maior.

Sabe-se da literatura [70] que apesar do raio iônico do Ca^{2+} ($r=1,12\text{\AA}$) ser superior ao do Ce^{4+} ($r=0,97\text{\AA}$) e do Gd^{3+} ($r=1,06\text{\AA}$), o CaO apresenta boa solubilidade (aproximadamente 20%) na céria. Assim, o aumento da retração total (3%) deve-se provavelmente ao aumento na concentração de vacâncias de oxigênio, o que favorece o transporte de massa durante a sinterização.

No caso do Li^+ ($r=0,92\text{\AA}$) [59] não foram encontrados dados de solubilidade para a céria-gadolínia ou mesmo para a céria. Os resultados de

dilatometria sugerem que o lítio tem solubilidade desprezível na céria. Dessa forma, a densificação fica dependente da fase líquida, que poderá resultar em alta/baixa densificação dependendo das características do líquido (molhabilidade e volume), da solubilidade do sólido no líquido e da difusividade do sólido no líquido. Nicholas e De Jonghe [54] obtiveram alta densificação com a introdução de 3% de Li_2O . É então provável que para um teor de 1,5% mol de Li, o volume de líquido formado não seja suficiente para promover uma densificação considerável.

A densificação das amostras foi também estudada pelo cálculo da densidade aparente utilizando o método hidrostático. As Tabelas 4 e 5 mostram os resultados de densidade hidrostática (em g.cm^{-3}) da céria-gadolínia em função da temperatura (em $^{\circ}\text{C}$), (Tabela 4) e em função do tempo (em horas) de patamar (Tabela 5).

Tabela 4 - Densidade da céria-gadolínia em função da temperatura de sinterização com patamar fixo de 2 horas.

TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$)	D_{hid} (g.cm^{-3})
1300	6,31
1350	6,38
1400	6,47
1450	6,65
1500	6,96
1550	6,93

Tabela 5 - Densidade da céria-gadolínia em função do tempo de patamar com temperatura de sinterização fixa igual a 1500°C.

TEMPO (Horas)	D_{hid} (g.cm⁻³)
1	6,76
2	6,96
4	6,96
6	7,00
10	7,03

A densidade aumenta gradativamente com a temperatura (Tabela 4) atingindo a 1450°C, 92% da densidade teórica e o valor máximo de 96% a 1500°C. Pode também ser visto nessa tabela, que para temperaturas mais elevadas (1550°C), ocorre uma pequena diminuição no valor da densidade. Isto pode estar relacionado com a mudança de valência do íon cério (reduzindo de Ce⁴⁺ para Ce³⁺) que acontece em altas temperaturas [14]. Quanto ao comportamento das amostras sinterizadas a 1500°C em função do tempo (Tabela 5), nota-se que para pequenos tempos de sinterização (até 2 h) há o predomínio da densificação com eliminação de boa parte da porosidade e, para tempos mais longos, a densificação é mais lenta, predominando o crescimento de grão [20].

A Tabela 6 lista os resultados de densidade hidrostática das amostras contendo 0,5%, 1% e 1,5% mol de cálcio e lítio sinterizadas em diferentes temperaturas por um período de 2 horas.

Tabela 6 - Valores de densidade hidrostática das amostras de céria-gadolínia contendo 0,5; 1 e 1,5% mol de aditivos em função da temperatura de sinterização. Tempo de patamar = 2 h.

Temperatura (°C)	Ca			Li		
	0,5%	1%	1,5%	0,5%	1%	1,5%
1100	6,31	6,47	6,61	6,68	6,74	6,80
1200	6,52	6,78	6,80	6,71	6,74	6,81
1250	6,72	6,87	6,79	6,84	6,75	6,85
1300	6,85	6,96	6,84	6,90	6,84	6,92
1350	6,91	6,93	7,03	7,09	7,19	7,28
1400	6,92	6,82	6,70	6,90	6,82	6,92
1450	6,55	6,72	6,79	6,81	6,43	6,77

Para qualquer teor do aditivo, a evolução da densidade do material em função da temperatura de sinterização não se dá de forma linear. Para uma mesma temperatura de sinterização, a densidade das amostras é tanto mais alta quanto maior for a porcentagem de aditivo, assumindo assim seus valores mais elevados a 1,5% mol. Para as amostras com 1,5% mol de aditivo, verifica-se que para qualquer temperatura na faixa estudada, adições de lítio promovem uma melhor sinterabilidade. Este resultado difere daquele da dilatométrica, provavelmente porque estes (Tabela 6) foram obtidos em condições isotérmicas. Nota-se que a partir da temperatura de 1250°C, obtém-se alta densificação para amostras contendo 1,5% mol tanto de cálcio quanto de lítio. Baseando-se nesses resultados, as demais análises foram realizadas nas amostras sinterizadas a partir de 1250°C.

As figuras 10 e 11 mostram os difratogramas de raios X das amostras de céria-gadolínia contendo cálcio (figura 10) e lítio (figura 11) em diferentes concentrações sinterizadas a 1250°C por 2 horas e a amostra de céria-gadolínia sinterizada a 1500°C por 2 horas.

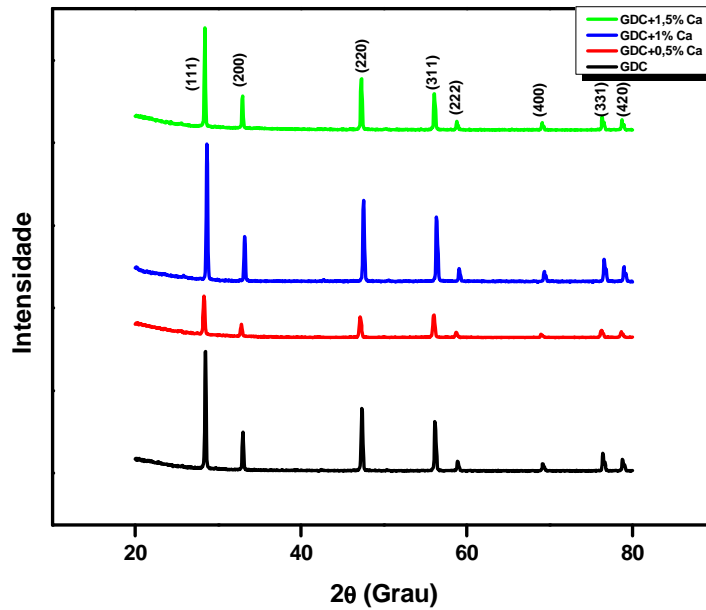


Figura 10 – Difratoogramas de raios X das amostras contendo 0,5 (vermelho), 1,0 (azul) e 1,5% mol (verde) de cálcio sinterizadas a 1250°C por 2 h comparadas com a amostra de céria-gadolínia (preto) pura sinterizada a 1500°C por 2 h.

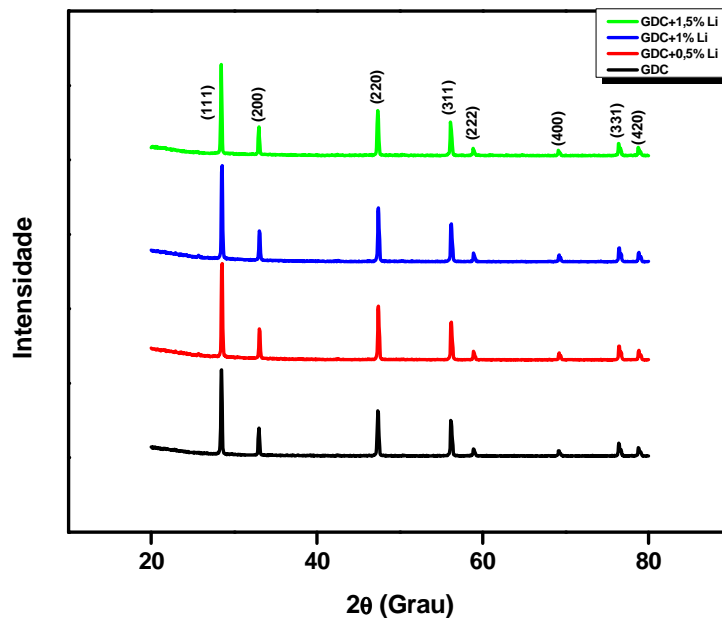


Figura 11 – Difratoogramas de raios X das amostras contendo 0,5 (vermelho), 1,0 (azul) e 1,5% mol (verde) de lítio sinterizadas a 1250°C por 2 h comparadas com a amostra de céria-gadolínia pura (preto) sinterizada a 1500°C por 2 h.

Os difratogramas de raios X mostram, de forma geral, que as pastilhas sinterizadas apresentam alta cristalinidade, com picos estreitos correspondentes à fase cúbica da céria (ICDD – 34-0394). Não foram observados picos correspondentes a compostos tanto de cálcio quanto de lítio para qualquer uma das composições. O parâmetro de rede calculado para a céria-gadolínia comercial sinterizada a 1500°C foi de 5,428 Å, valor muito próximo ao encontrado na literatura 5,422 Å [14, 15].

A figura 12 mostra as micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de uma superfície de fratura e da superfície polida e atacada termicamente da céria-gadolínia sinterizada a 1500°C por 2 h, sendo (a) fratura e (b) amostra polida.

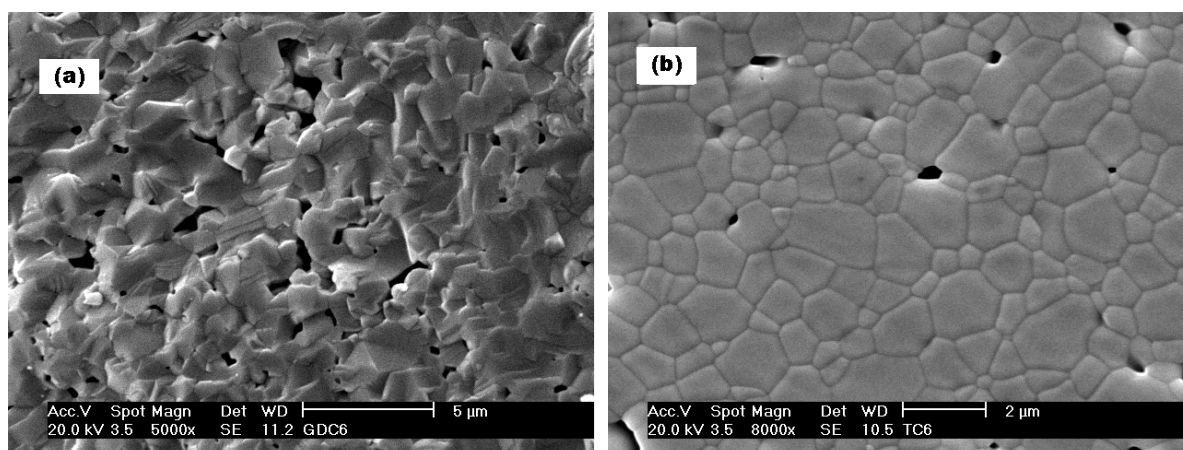


Figura 12 - Micrografias obtidas em Microscópio eletrônico de varredura das amostras de céria-gadolínia comercial sinterizadas a 1500°C por 2 h: (a) superfície de fratura e (b) superfície polida e atacada.

A microestrutura da céria-gadolínia na figura 12a é caracterizada por fratura preferencialmente transgranular. Há certa quantidade de poros e alguns arrancamentos. A distribuição de tamanho de grãos é alargada (figura 12b) apresentando alguns grãos muito pequenos e outros de tamanhos substancialmente maiores. A micrografia mostra ainda uma pequena fração de poros fechados e arrancamentos, justificando assim, o alto valor de densidade obtido para a amostra sinterizada.

A figura 13 mostra o histograma da distribuição do tamanho médio de grãos da amostra de céria-gadolínia sinterizada a 1500°C por 2 horas.

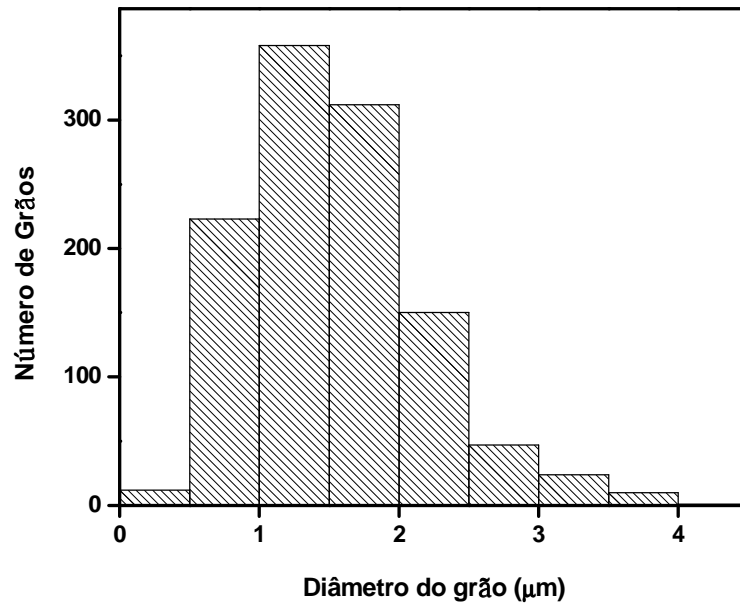


Figura 13 - Histograma do diâmetro dos grãos da céria-gadolínia pura sinterizada a 1500°C por 2 h.

O histograma mostrado na figura 13 indica, como citado anteriormente, uma distribuição relativamente larga de tamanho de grãos. O tamanho médio de grãos calculado foi 1,54 μm .

A figura 14 mostra as micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras contendo 1,5% mol de cálcio e sinterizadas a 1250°C por 2 horas (a), 1350°C por 2 horas (b), 1400°C por 2 horas (c) e 1450°C por 2 horas (d).

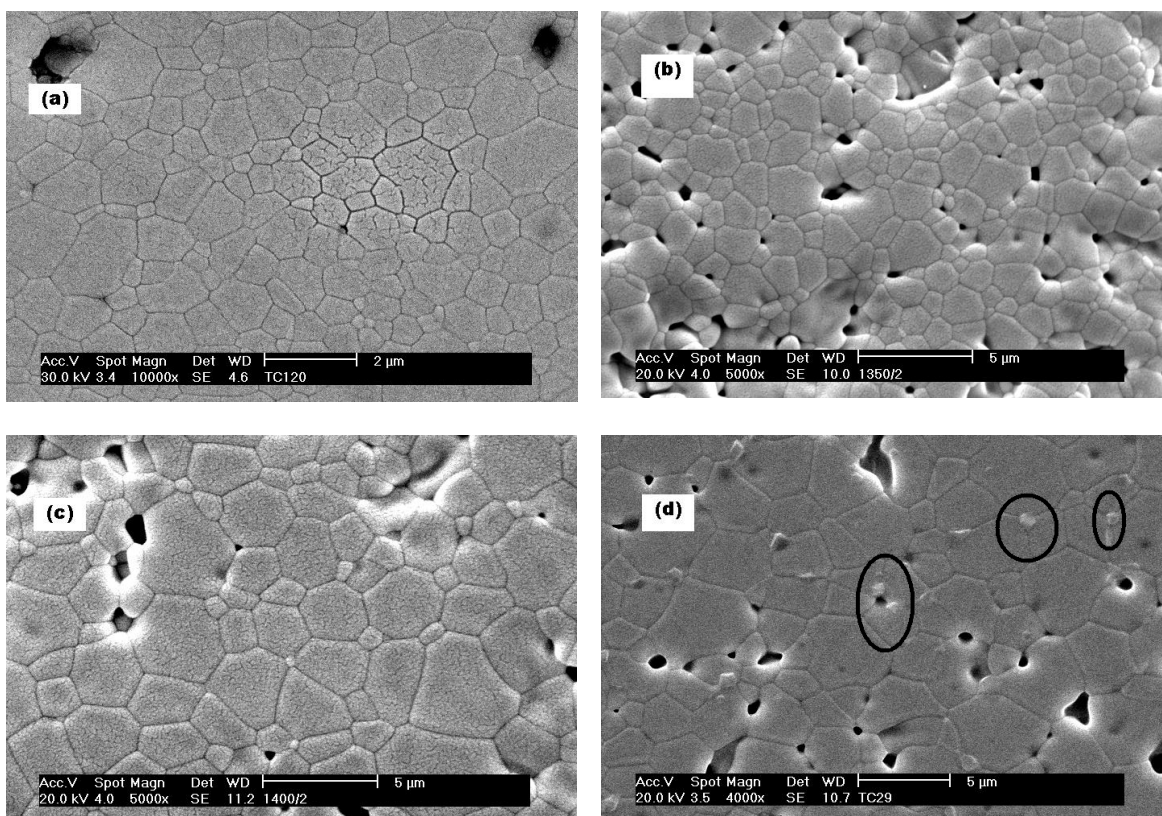


Figura 14 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras contendo 1,5% mol de cálcio sinterizadas a (a) 1250°C por 2 h, (b) 1350°C por 2 h, (c) 1400°C por 2 h, (d) 1450°C por 2 h.

As amostras contendo 1,5% mol de cálcio e sinterizadas a 1250°C (figura 14a) e 1350°C (figura 14b) apresentam formato angular dos grãos bastante similares à amostra de céria-gadolínia pura (figura 12b), apresentando também frações diferentes de poros fechados. As amostras sinterizadas em temperaturas mais elevadas apresentaram maior tamanho de grãos e aumento considerável na fração de arrancamentos. Os grãos menores localizam-se, preferencialmente, nas junções triplas. Na figura 14d alguns destes grãos com aparente alto relevo, indicando possível início de arrancamento ou exudação, estão assinalados.

Os arrancamentos observados nas amostras podem indicar que possíveis materiais segregados nos contornos de grãos tenham sido retirados da amostra durante o corte/polimento, já que como visto na Tabela 6, a densidade das amostras aumentou com o aumento da temperatura.

Lane e colaboradores [71], investigaram o efeito de adições de SiO_2 e CaO , este último em teores de 0,5 a 5% mol na céria-gadolínia sinterizando a

1450°C por 4 h. O objetivo principal foi verificar se o Ca atua como "scavenger" para a sílica transferindo-a para as junções triplas. Como resultado os autores observaram uma fase rica em Si e Ca nas junções triplas.

Este mesmo efeito pode ter ocorrido nas amostras das micrografias apresentadas, já que grande parte dos arrancamentos é observada nas junções triplas dessas amostras. Sabe-se que materiais, mesmo com alta pureza, apresentam pequenas frações de impurezas, dentre elas a sílica que é proveniente do precursor de cério.

Foi realizando um estudo sobre a distribuição dos diâmetros dos grãos das amostras contendo cálcio. A figura 15 mostra os histogramas da distribuição dos tamanhos de grãos das amostras sinterizadas a 1250 (a), 1350 (b), 1400 (c) e 1450°C (d) por 2 h.

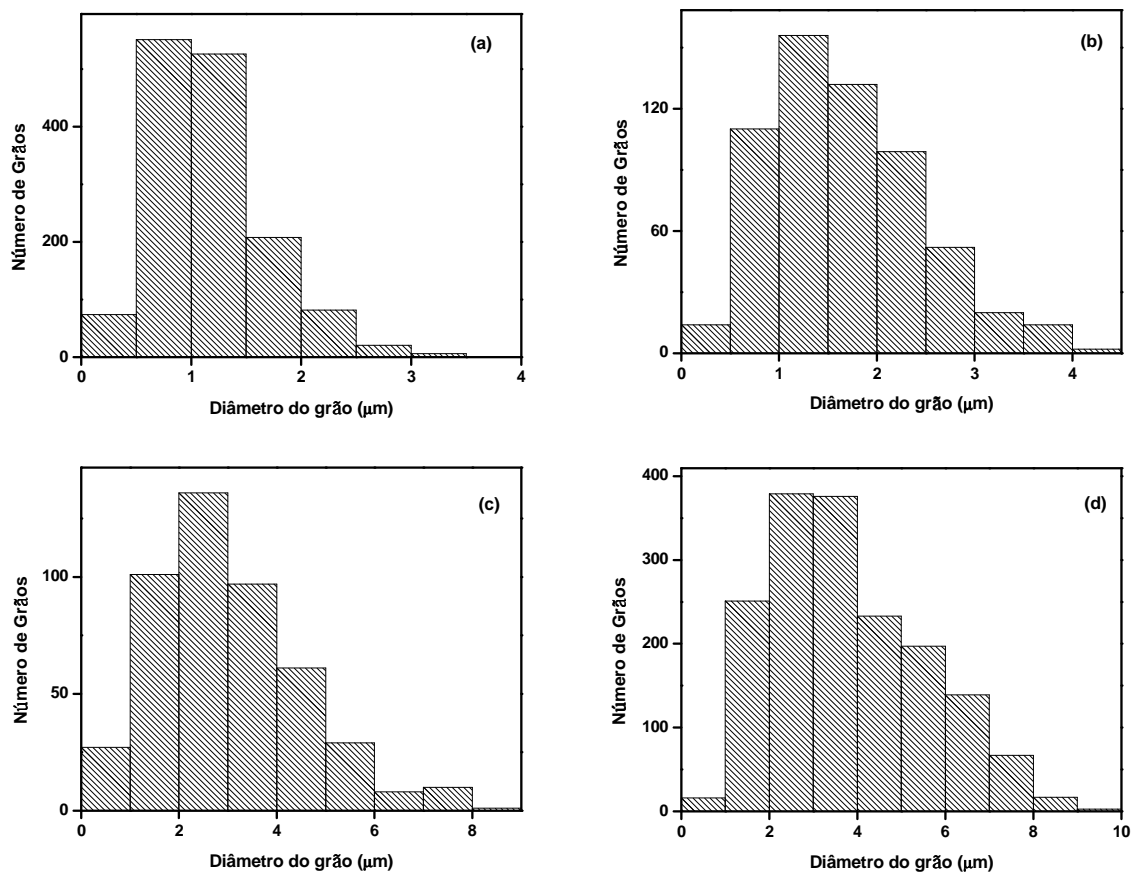


Figura 15 – Histogramas dos diâmetros dos grãos da céria-gadolínia-cálcia sinterizada a 1250°C (a), 1350°C (b), 1400°C (c) e 1450°C (d) por 2 h.

As amostras contendo 1,5% mol de cálcio e sinterizadas a qualquer uma das temperaturas citadas apresentam distribuição de diâmetro de grãos bastante similares à céria-gadolínia pura (figura 13). As amostras mostram uma distribuição variada de tamanhos, desde grãos muito pequenos até grãos substancialmente grandes.

A figura 16 mostra as micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras contendo 1,5% mol de lítio e sinterizadas a 1250°C por 2 h (a), 1350°C por 2 h (b), 1400°C por 2 h (c) e 1450°C por 2 h (d).

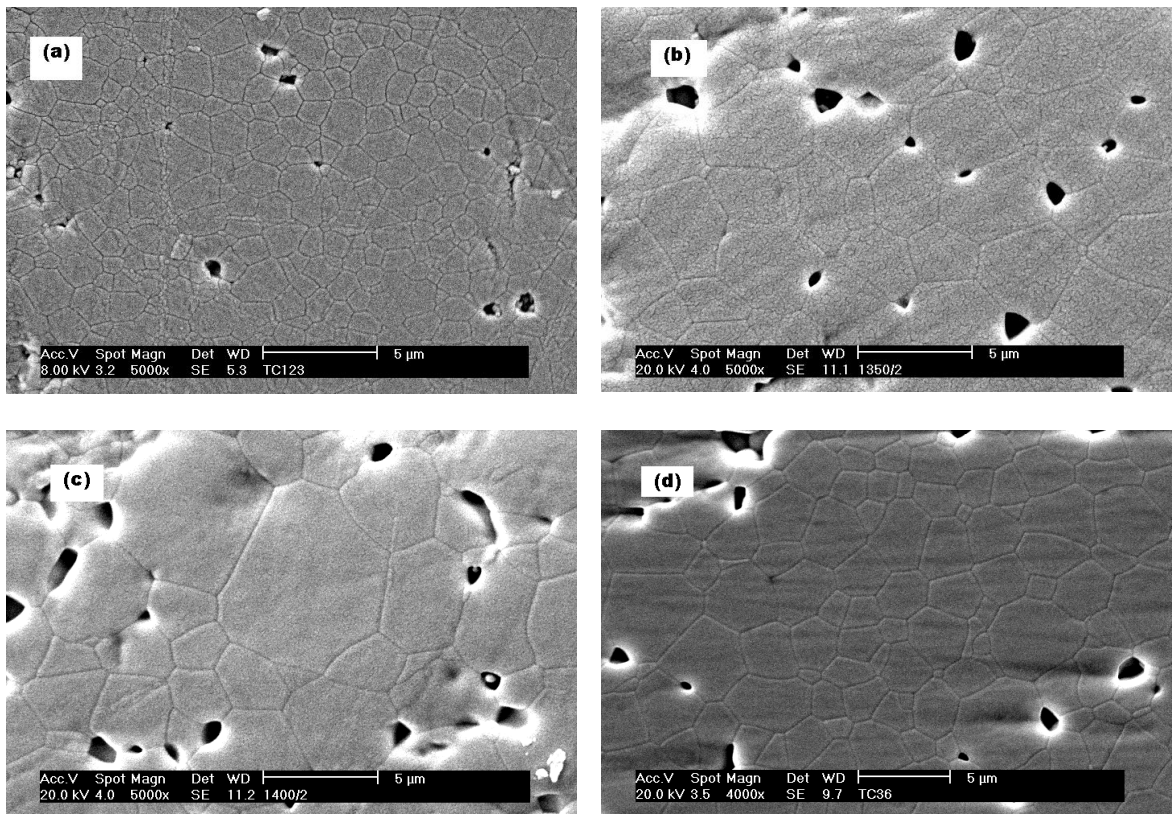


Figura 16 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras contendo 1,5% de lítio sinterizadas a (a) 1250°C por 2 h, (b) 1350°C por 2 h, (c) 1400°C por 2 h, (d) 1450°C por 2 h.

Observa-se que aumentando a temperatura de sinterização há aumento considerável no tamanho dos grãos. Algumas micro-regiões exibem grãos com tamanhos relativamente grandes, como aquela da figura 16c. Também podem ser vistos poros e arrancamentos que estão localizados aleatoriamente tanto nas junções triplas quanto nos contornos de grão.

A figura 17 mostra os histogramas dos diâmetros dos grãos das amostras contendo lítio e sinterizadas a 1250 (a), 1350 (b), 1400 (c) e 1450°C (d) por 2 h, respectivamente.

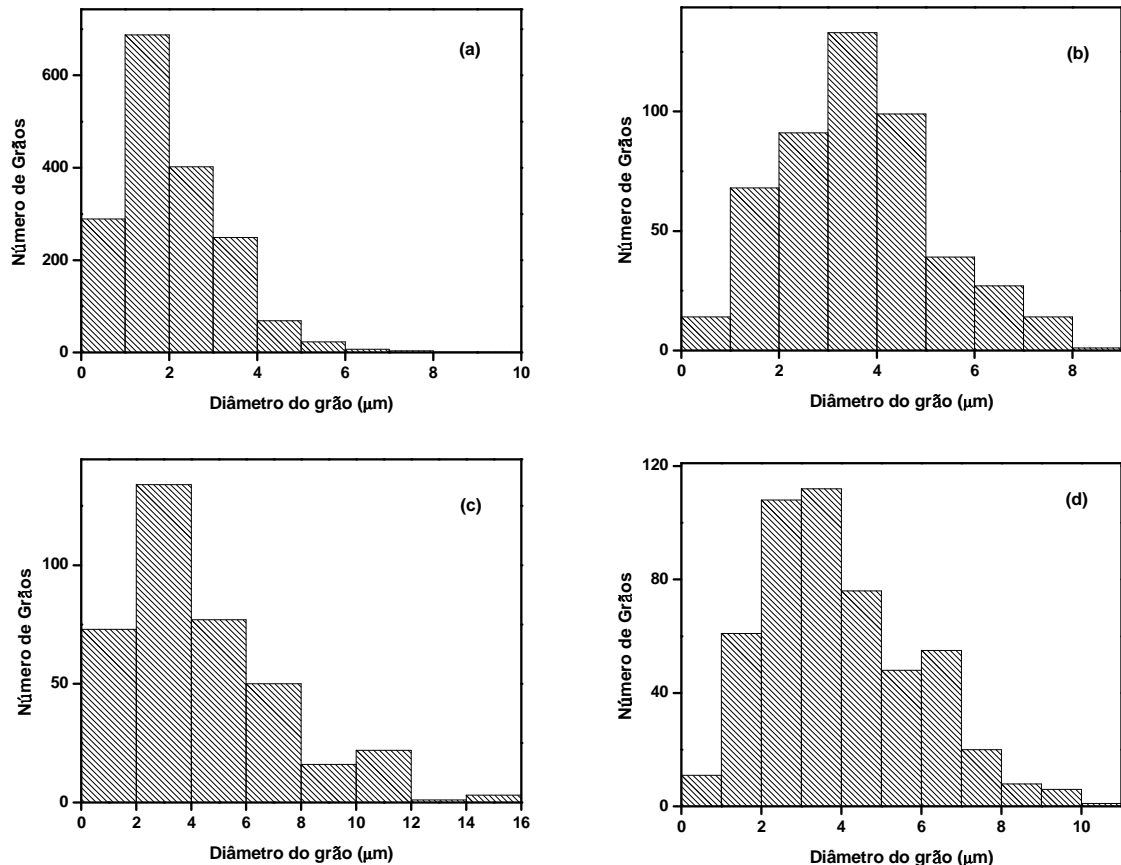


Figura 17 – Histogramas dos diâmetros dos grãos da céria-gadolínia-lítia sinterizada a 1250°C (a), 1350°C (b), 1400°C (c) e 1450°C (d) por 2 h.

De forma similar ao observado nas amostras contendo cálcio, as amostras contendo 1,5% mol de lítio também apresentam distribuição de diâmetro de grãos bastante similares à céria-gadolínia pura (figura 13), apresentando desde grãos muito pequenos até grãos substancialmente grandes estes, porém, apresentam uma contagem muito inferior àquela de grãos pequenos.

A tabela 7 lista os valores de tamanho médio de grãos obtidos para as amostras contendo 1,5% mol de aditivos e sinterizadas a 1250°C, 1350°C, 1400°C e 1450°C por 2 h e comparadas com as amostras de céria-gadolínia pura sinterizadas a 1400 e 1500°C por 2 h.

Tabela 7 - Valores de tamanho médio de grãos (G) das amostras contendo 1,5% mol de aditivos, sinterizadas a 1250, 1350, 1400 e 1450°C por 2 h e comparadas com as amostras de céria-gadolínia pura sinterizadas a 1400 e 1500°C por 2 h.

TEMPERATURA (°C)	G _{Ca} (μm)	G _{Li} (μm)	G _{GDC} (μm)
1250	1,15	2,04	-
1350	1,72	3,63	-
1400	3,04	4,43	1,28
1450	3,81	3,99	-
1500	-	-	1,54

Tanto a introdução de cálcio quanto de lítio como segundo aditivo resultou em um aumento significativo no tamanho médio de grãos da céria-gadolínia. Nas sinterizações a 1400°C por 2 h, o tamanho médio de grãos da amostra contendo cálcio é cerca de 2,4 vezes maior que o da céria-gadolínia pura. Para o caso da amostra contendo lítio e sinterizada também a 1400°C, a diferença é ainda maior, cerca de 3,5 vezes. Portanto, ambos aditivos promovem a densificação com crescimento de grãos na céria-gadolínia.

A figura 18 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras contendo cálcio sinterizadas a 1250, 1350 e 1400°C por 2 h e da céria-gadolínia pura sinterizada a 1500°C por 2 h.

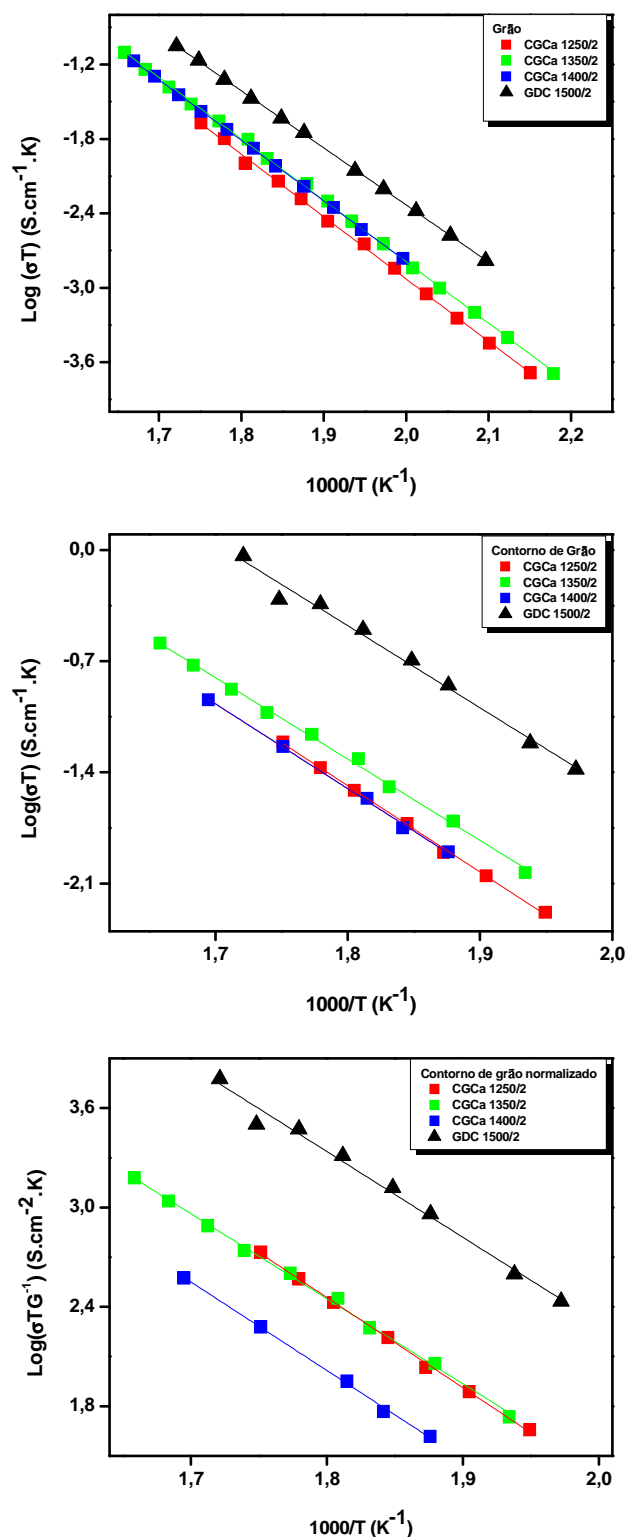


Figura 18 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras contendo 1,5% mol de cálcio e céria-gadólina pura, para a contribuição dos grãos (superior), dos contornos de grãos (centro) e contornos de grãos normalizados para o tamanho médio de grãos (inferior), sinterizadas em diferentes temperaturas por 2 h.

A condutividade elétrica dos grãos (figura 18 superior) é maior para a céria-gadolínia pura. Isto mostra que, ao menos parte do co-aditivo entra em solução sólida. Esta solução sólida (céria-cálcia) tem alta condutividade iônica, porém inferior à da céria-gadolínia. A condutividade elétrica aumenta com o aumento na temperatura de sinterização, sendo que para as amostras sinterizadas a 1350 e 1400°C, a condutividade dos grãos é praticamente inalterada.

O gráfico de Arrhenius da condutividade para os contornos de grão (figura 18 centro) mostra que a céria-gadolínia pura também apresenta maior condutividade que a céria-gadolínia contendo cálcio sinterizada a 1250 e 1350°C. Este fato pode estar relacionado com a introdução do cálcio em solução sólida que, como mencionado acima, possui condutividade inferior à da céria-gadolínia.

O efeito do cálcio nos contornos de grão da céria-gadolínia foi estudado por Lane [71] e Cho [57] que adicionaram cerca de 500 ppm de SiO_2 e teores variados de Ca à céria-gadolínia. Segundo Lane [71], apesar da relativamente alta solubilidade do cálcio na céria, parte deste segrega nos contornos de grão e sequestra parte da sílica existente formando uma fase secundária nas junções triplas. Isto explicou o aumento obtido na condutividade intergranular. Por outro lado, Cho [57] concorda com Lane com relação à segregação do cálcio, mas não observou nenhuma fase secundária afirmando que esta depende dos teores relativos dos aditivos e da temperatura de sinterização. Neste caso, os resultados de condutividade elétrica indicam que ocorre a formação da solução sólida céria-cálcia e que, provavelmente, esta por si só é responsável pela diminuição da condutividade tanto dos grãos quanto dos contornos de grão. Uma importante consequência disto é a provável segregação do gadolínio nos contornos de grão. Outro efeito a ser considerado é o do tamanho dos grãos. Quanto maior for o tamanho médio de grão menor será a área dos contornos de grão e, portanto, maior será a condutividade intergranular. Os resultados da normalização da condutividade intergranular para a área dos contornos de grão é mostrado na figura 18 inferior. Observa-se que as amostras contendo cálcio sinterizadas a 1250 e 1350°C possuem a mesma condutividade intergranular, e que a céria-gadolínia pura possui maior condutividade intergranular.

Deve ser ressaltado que a céria-gadolínia contendo cálcio sinterizada a 1400°C apresenta a menor condutividade intergranular entre todas as amostras.

Este comportamento pode ser atribuído ao fato do cálcio entrar na estrutura cristalina substituindo o gadolínio, que pode ter segregado nos contornos de grão e se ligado à sílica, presente na amostra na forma de impureza vinda do precursor de cério, formando uma fase monoclinica a 1400°C [72]. Esta fase se funde congruentemente a 1900°C, de acordo com o diagrama de fases mostrado na figura 19 [73, 74].

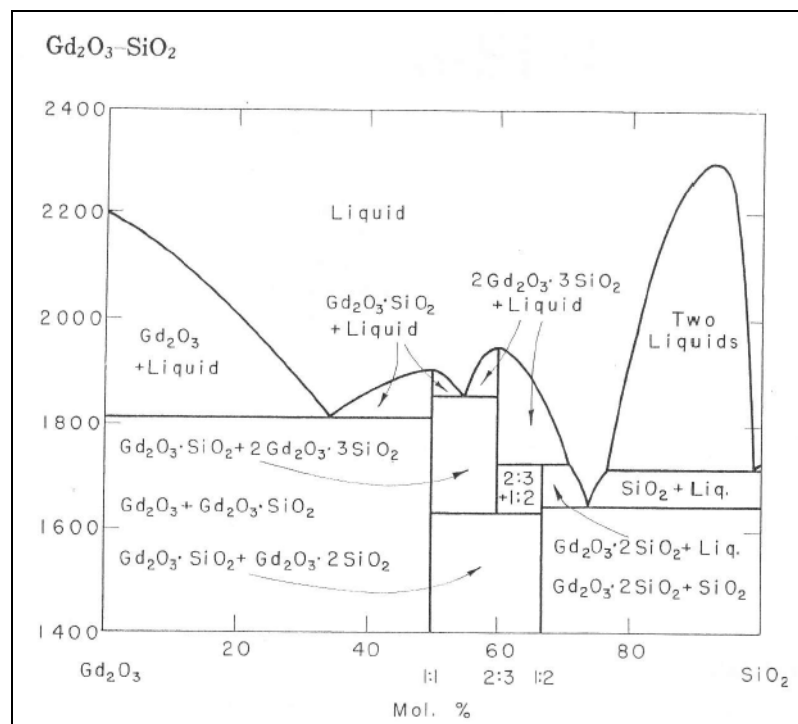


Figura 19 - Diagrama de fases $Gd_2O_3-SiO_2$ [73, 74].

A presença desta fase foi observada por Kolitsch e colaboradores [75] ao realizar um estudo das relações de fases no sistema $Gd_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$.

Os resultados de medidas elétricas, neste trabalho, não contrariam aqueles de Cho [57] e Lane [71]. Ambos os autores adicionaram uma quantidade considerável de sílica e observaram que o cálcio sequestra a sílica para as junções triplas, resultando em aumento da condutividade iônica. Neste trabalho, a sílica existente nas amostras vem do material precursor e em quantidade comparativamente pequena (< 100 ppm). Nesta situação, o cálcio entra preferencialmente em solução sólida ao invés de segregar nos contornos de grão. Para temperaturas de sinterização até 1350°C o aumento no tamanho médio de grãos é responsável pelo aumento na condutividade intergranular. Entretanto,

para temperaturas de 1400°C ou superiores, pode ocorrer a exudação do gadolínio que segrega nos contornos de grão formando com a sílica uma fase secundária de baixa condutividade elétrica. A segregação do gadolínio seria facilitada pela incorporação do cálcio em solução sólida. Isto deixaria alguns grãos empobrecidos em gadolínio dando origem a grãos de céria-cálcia, que apresentam menor condutividade iônica que a céria-gadolínia.

A figura 20 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras contendo lítio como segundo aditivo, sinterizadas a 1250, 1350 e 1400°C por 2 h e comparadas com as amostras de céria-gadolínia pura sinterizadas a 1500°C por 2 h.

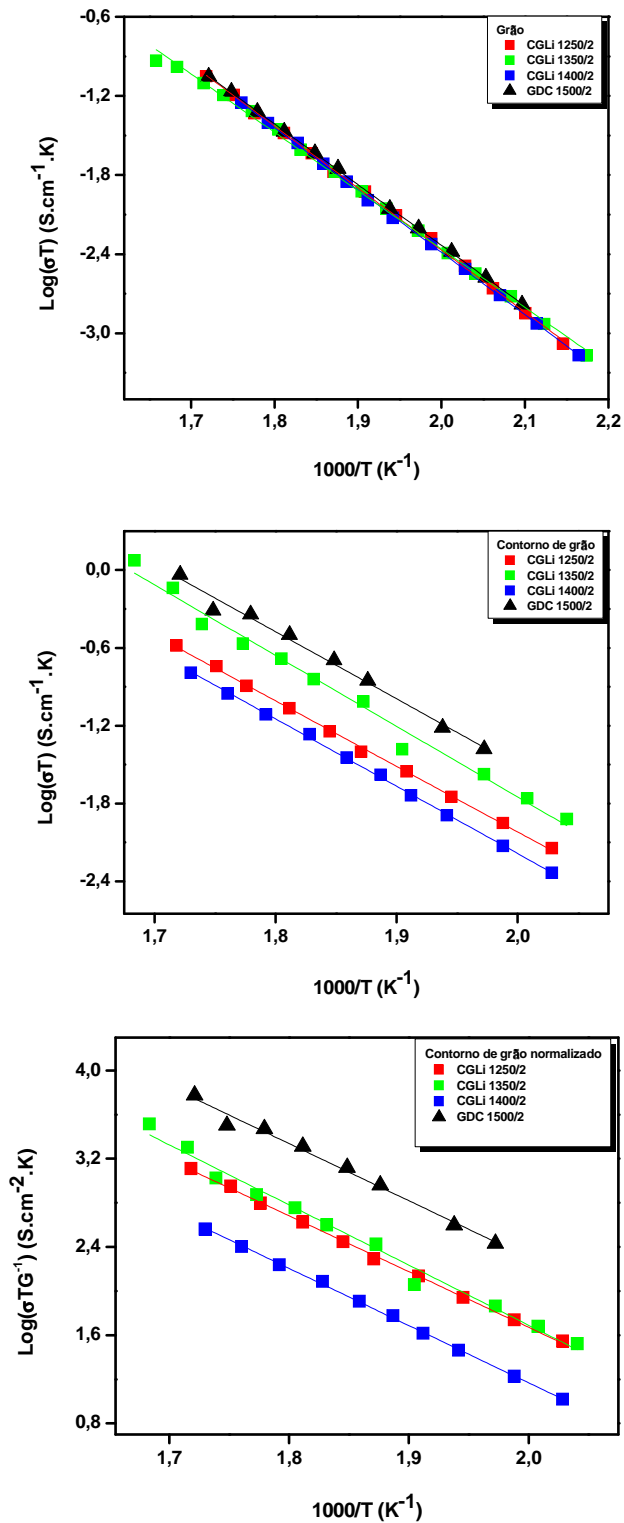


Figura 20 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras contendo 1,5% mol de lítio e céria-gadolínia pura, para a contribuição dos grãos (superior), dos contornos de grãos (centro) e contornos de grãos normalizados para o tamanho médio de grãos (inferior), sinterizadas em diferentes temperaturas.

Nas amostras com adição de lítio, a condutividade intragranular (figura 20 superior) permanece inalterada. Isto mostra que o lítio tem solubilidade desprezível na céria na temperatura de sinterização e que muito provavelmente, o lítio presente na composição está depositado nas interfaces dos grãos.

O bloqueio aos portadores de carga nos contornos de grão (figura 20 centro) tem comportamento similar ao das amostras contendo cálcio, que apresentou condutividade inferior à amostra de céria-gadolínia pura. Este resultado corrobora aquele de Esposito [59] que mostrou que em amostras de céria-samária o lítio fica segregado nos contornos de grão. Com o aumento da temperatura de sinterização, de 1250 para 1350°C, a condutividade intergranular aumentou consideravelmente atingindo valores próximos ao da céria-gadolínia. A razão para isto é o aumento no tamanho médio de grãos (figura 20 inferior). De forma similar ao que foi verificado para a céria-gadolínia contendo cálcio, a sinterização a 1400°C resultou nos valores mais baixos de condutividade intergranular, mesmo após correção para o tamanho dos grãos (figura 20 inferior). Dessa forma, pode-se concluir que a diminuição na condutividade intergranular nas amostras sinterizadas a 1400°C independe do segundo aditivo, e constitui uma evidência adicional da formação de uma fase (nesta temperatura) entre o gadolínio e o silício presentes nas amostras [72-75]. Além disso, os resultados de medidas elétricas indicam que a introdução de um segundo aditivo facilita a exudação do gadolínio na temperatura de sinterização de 1400°C.

A Tabela 8 lista os valores de energia de ativação das amostras de céria-gadolínia pura e contendo 1,5% de aditivos, e sinterizadas em diferentes temperaturas.

Tabela 8 - Valores de energia de ativação dos grãos (Eg) e dos contornos de grãos (Ecg), em eV, das amostras analisadas.

Temperatura (°C)	CGCa		CGLi		GDC	
	Eg	Ecg	Eg	Ecg	Eg	Ecg
1250	1,0	1,08	0,93	1,0	-	-
1350	0,98	1,02	0,88	1,08	-	-
1400	0,97	1,06	0,94	1,03		
1500	-	-	-	-	0,91	1,03

A energia de ativação para o processo de condução está relacionada com a mobilidade dos portadores de carga, assim, quanto menor for a energia de ativação, maior será a mobilidade do portador de carga responsável pelo processo de condução. Nas amostras contendo cálcio, a energia de ativação da condutividade dos grãos é superior àquela da céria-gadolínia, concordando com a hipótese da formação da solução sólida céria-cálcio. No caso de adições de lítio, não foi observada qualquer alteração significativa no valor da energia de ativação para a condutividade dos grãos. Para a condutividade intergranular, os valores de energia de ativação são similares. Outros autores como Cho [57] e Espósito [59] obtiveram valores similares de energia de ativação em seus trabalhos.

Portanto, adição de 1,5% mol tanto de cálcio quanto de lítio promoveram a densificação da céria-gadolínia e o crescimento dos grãos na cerâmica sinterizada. O cálcio resultou em diminuição da condutividade dos grãos, e ambos promoveram diminuição da condutividade intergranular.

Materiais preparados por co-precipitação

Neste item serão mostrados os resultados obtidos para os materiais preparados por co-precipitação dos oxalatos da céria-gadolínia contendo 0 ou 1,5% mol de aditivos.

A figura 21 mostra os difratogramas de raios X dos pós preparados por co-precipitação e secos em estufa, de céria-gadolínia e céria-gadolínia contendo o segundo aditivo.

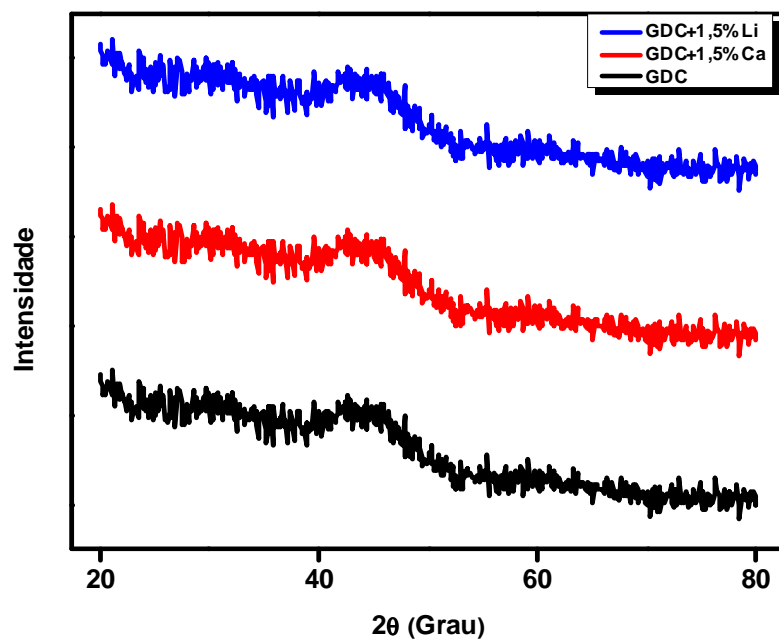


Figura 21 - Difractogramas de raios X dos pós de céria-gadolínia pura (preto) e contendo 1,5% mol de cálcio (vermelho) e lítio (azul), preparados por co-precipitação e secos a 60°C.

Observa-se que os pós apresentam estrutura amorfa. Sabe-se que a perda da cristalinidade pode estar associada com a desidratação do precipitado durante a síntese com álcool isopropílico, onde ocorre a diminuição do tamanho de partículas [76].

A decomposição térmica nos pós secos de céria-gadolínia e céria-gadolínia com aditivos foi estudada a fim de determinar a melhor temperatura de calcinação dos materiais produzidos e os resultados são mostrados nas figuras 22, 23 e 24.

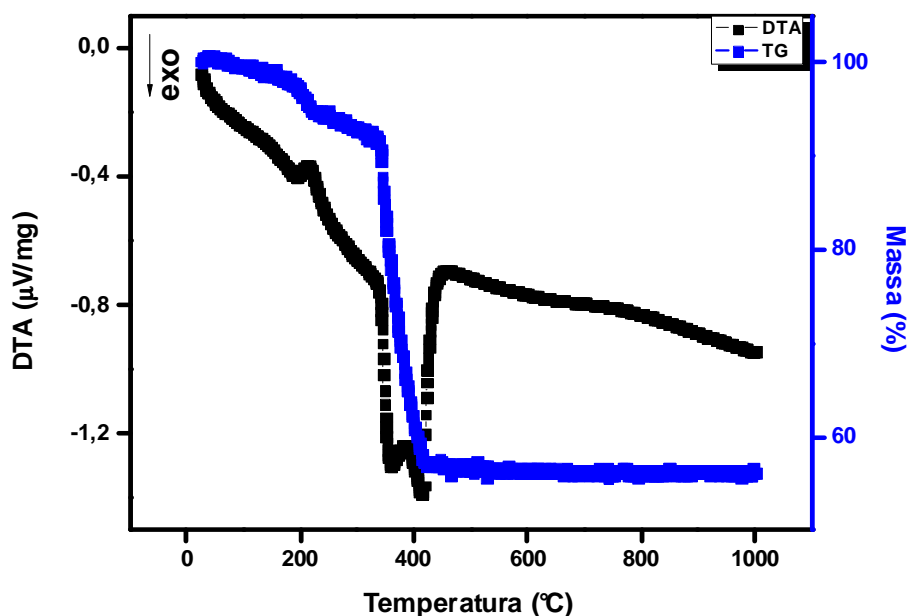
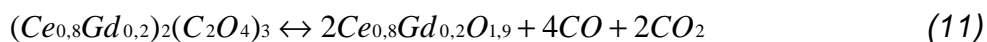


Figura 22 - Curvas termogravimétrica (azul) e termodiferencial (preto) da céria-gadolínia co-precipitada.

Para a céria-gadolínia observa-se um pico endotérmico a temperaturas próximas de 200°C, que pode estar associado à eliminação de água residual, apesar dos tratamentos de desidratação (destilação azeotrópica) e secagem realizados. A 415°C ocorre a decomposição total dos oxalatos metálicos, resultando em uma perda de massa igual a 43,3%.

Considerando que após a desidratação com etanol e isopropanol e que, ao final da destilação azeotrópica, o precipitado formado seja anidro, calculou-se a partir da equação (11), a perda de massa teórica do material como sendo 36,29%.



Esta diferença na perda de massa (cerca de 7%) está provavelmente associada à água residual, mostrando que a desidratação não foi completa e que o material seco pode ter absorvido água durante sua preparação para esta análise.

A perda de massa cessa a aproximadamente 400°C. Entretanto, a temperatura escolhida para a calcinação foi 700°C, a mesma temperatura

utilizada por Van Herle e colaboradores [27]. Esses autores, obtiveram os valores de densidade sinterizada mais elevados após calcinação a 700°C.

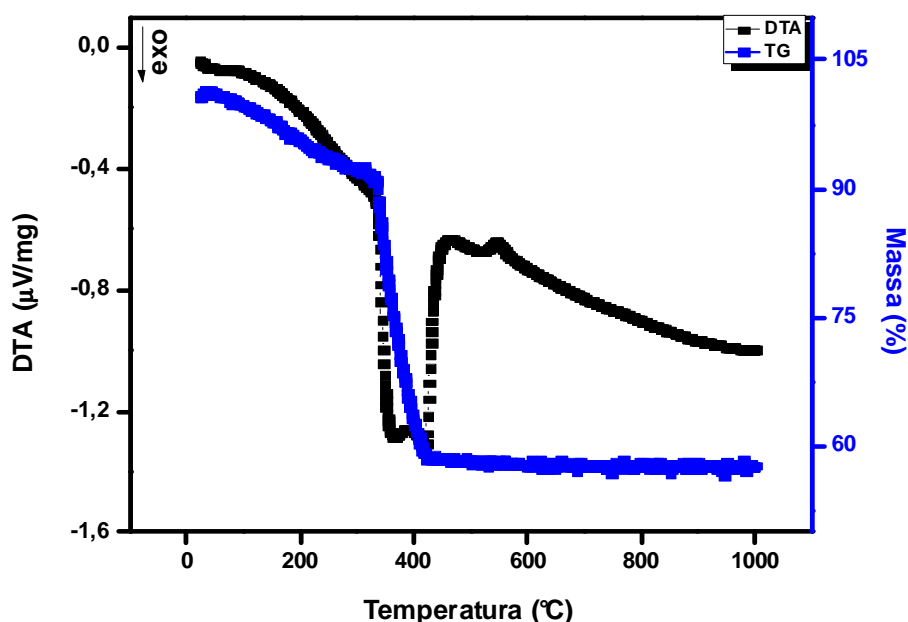


Figura 23 - Curvas termogravimétrica (azul) e termodiferencial (preto) da céria-gadolínia contendo 1,5% mol de cálcio preparada por co-precipitação.

Para a céria-gadolínia contendo cálcio, a curva termodiferencial exibe eventos endo/exotérmicos de forma semelhante àquela da céria-gadolínia. O primeiro pico endotérmico é observado a temperaturas próximas de 100°C, que corresponde à eliminação de água adsorvida na superfície do material. Outros dois picos exotérmicos estão evidenciados, o primeiro a aproximadamente 330°C associado à decomposição dos oxalatos e o segundo, a temperaturas próximas a 420°C e, provavelmente, relacionado com a formação de solução sólida. A perda de massa cessa justamente a 420°C, resultando numa perda total de 42%.

A literatura [62] mostra a decomposição térmica do oxalato de cálcio hidratado através da sua curva termogravimétrica, onde até aproximadamente 250°C há a desidratação do oxalato de cálcio. O oxalato anidro sofre decomposição a carbonato de cálcio a temperaturas próximas de 450°C. A última etapa ocorre a 700°C, quando há a formação do óxido de cálcio. Neste caso, não há variação de massa em temperaturas acima de 420°C. Portanto, é provável que o oxalato tenha se decomposto totalmente até esta temperatura. É importante

também lembrar a quantidade relativamente pequena do oxalato de cálcio no material co-precipitado.

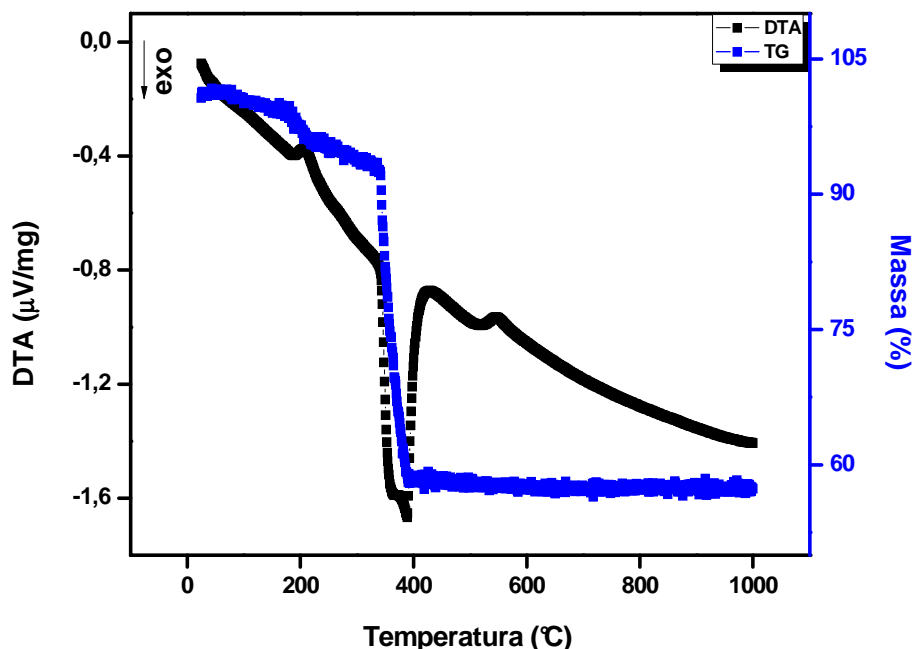


Figura 24 - Curvas termogravimétrica (azul) e termodiferencial (preto) da céria-gadolínia contendo 1,5% mol de lítio preparada por co-precipitação.

Para a céria-gadolínia contendo lítio, a curva termodiferencial exibe um pico endotérmico a temperaturas próximas de 200°C, devido à água fisicamente adsorvida. A decomposição completa dos oxalatos e formação da solução sólida ocorre a 390°C, resultando em uma perda total de massa igual a 41,7%. Pela semelhança entre as curvas termodiferenciais das amostras contendo cálcio (figura 23 em preto) e lítio (figura 24 em preto), conclui-se que a decomposição térmica dos oxalatos destas composições ocorre da mesma maneira e que os aditivos não exercem influência significativa no processo de decomposição térmica da céria-gadolínia.

Pelo fato do carbonato de lítio fundir-se a temperaturas relativamente baixas, formando durante a sinterização uma fase líquida, os pós foram calcinados a 400 e a 700°C para verificar o efeito da temperatura de calcinação na densificação das pastilhas.

De forma geral, a decomposição térmica dos oxalatos mistos é muito semelhante à da matriz de céria-gadolínia.

A figura 25 mostra os difratogramas de raios X dos pós calcinados.

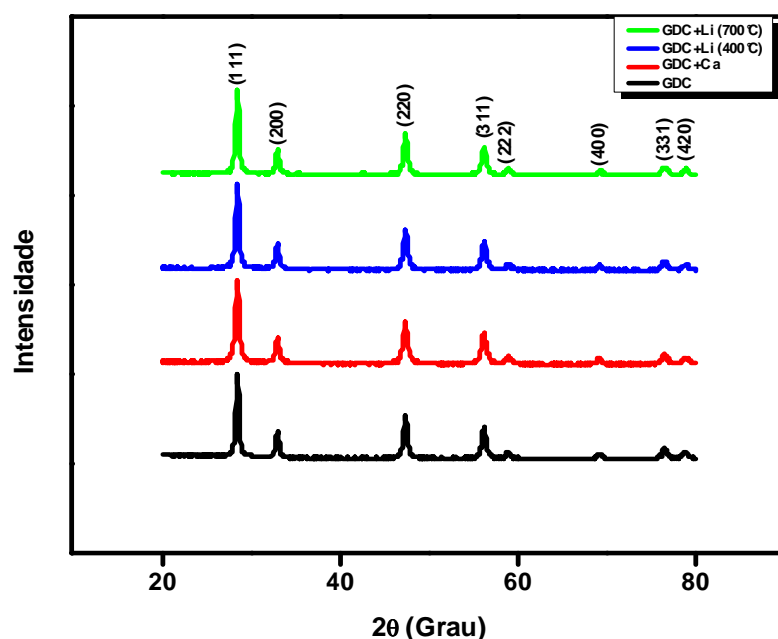


Figura 25 - Difratogramas de raios X dos pós calcinados a 700°C de céria-gadolínia (preto), céria-gadolínia contendo cálcio (vermelho) e contendo lítio, calcinados a 400°C (azul) e a 700°C (verde).

Todos os difratogramas de raios X indicam a fase cúbica tipo fluorita característica da céria (ICDD 34-0394). Não são observados picos relativos a compostos (carbonatos ou óxidos) de cálcio ou lítio. A partir da largura à meia-altura do pico de difração correspondente ao plano (111) foi calculado o tamanho médio de cristalito (t_c), por meio da equação de Scherrer. Os resultados são listados na Tabela 9, juntamente com os valores de área de superfície específica (S) determinado pelo método do BET.

Tabela 9 - Tamanho médio de cristalito (t_c) e área de superfície específica (S).

AMOSTRA	t_c (nm)	S ($m^2 \cdot g^{-1}$)
GDC (700°C)	18,0	37,7
CGCa(700°C)	14,1	12,5
CGLi (700°C)	15,7	12,7
CGLi (400°C)	4,5	64,7

Observa-se que para todas as composições, os pós obtidos têm tamanho médio de cristalito nanométrico, e que a introdução de um segundo aditivo não exerceu influência significativa neste parâmetro, apesar da tendência deste diminuir com a introdução do co-aditivo, quando os pós são calcinados a 700°C. Porém quando o material é calcinado a 400°C, ocorre uma diminuição significativa no tamanho da partícula primária (cristalito). Entretanto, a adição do segundo aditivo acarretou em uma diminuição de cerca de 70% no valor da área superficial do material co-precipitado, exceto para a calcinação realizada a 400°C.

A figura 26 (a, b, c e d) mostra as micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos pós calcinados.

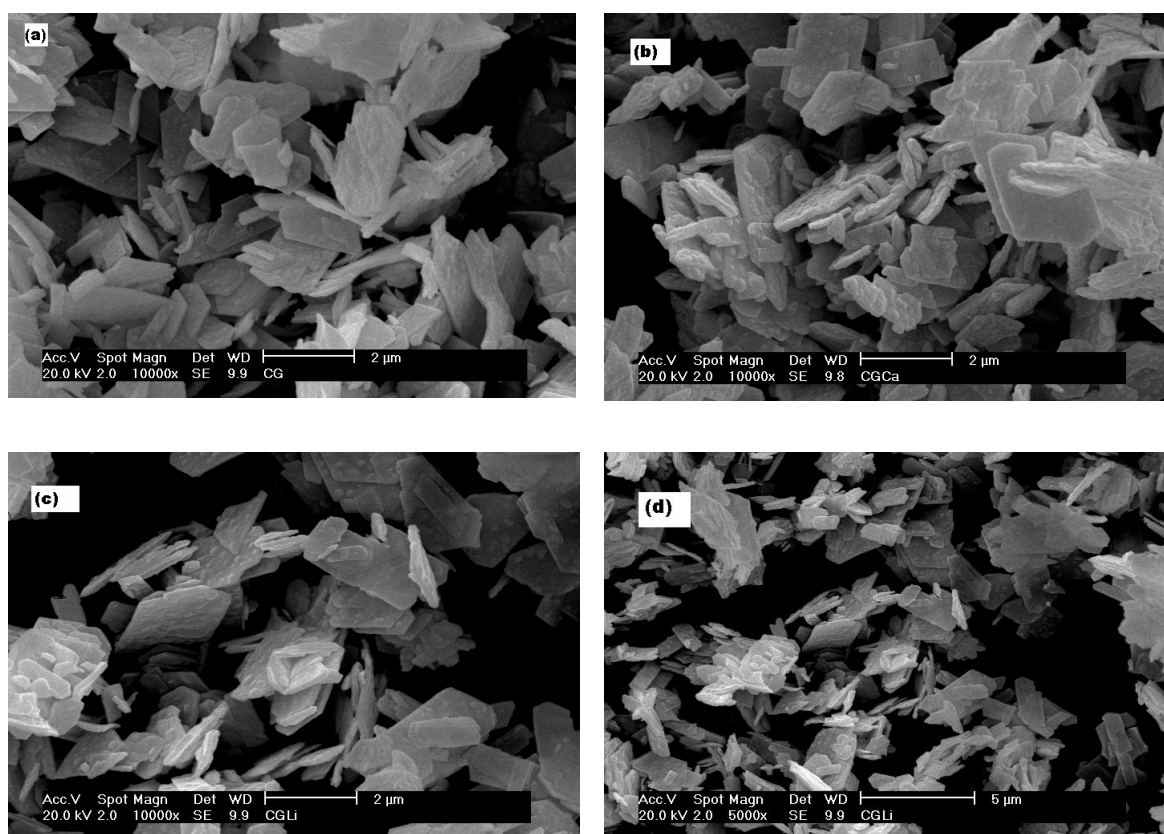


Figura 26 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras calcinadas a 700°C, onde (a) céria-gadolinia, (b) céria-gadolinia contendo cálcio, e (c) céria-gadolinia contendo lítio. A micrografia da figura d corresponde à céria-gadolinia contendo lítio e calcinada a 400°C.

A solução sólida produzida, de todas as composições, apresenta pós de formato retangular e laminar, característico de materiais preparados por precipitação dos oxalatos. Nota-se que, apesar de possuir partículas de formato regular, o tamanho das mesmas apresenta-se em uma distribuição variada. Os autores da referência [77] observaram pós semelhantes aos apresentados neste trabalho.

As figuras 27, 28 e 29 mostram a retração linear das amostras co-precipitadas por meio dos gráficos de dilatometria.

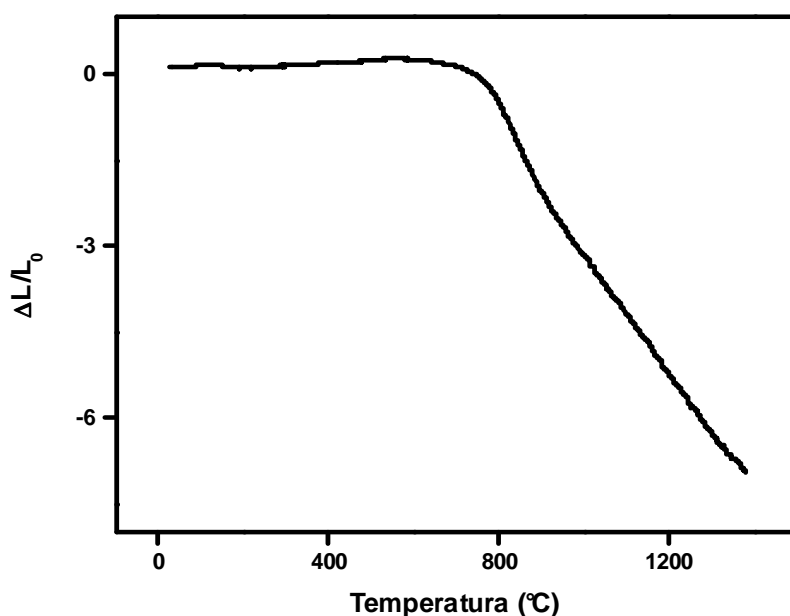


Figura 27 - Retração linear da céria-gadolínia preparada por co-precipitação.

Para a céria-gadolínia pura, a retração total até 1400°C atingiu 7,3%. O início da retração deu-se a 716°C e a retração máxima ocorreu a 749°C. Por limitação experimental não foi possível determinar a temperatura final de retração.

Comparando este resultado com aqueles obtidos por reação em estado sólido, verifica-se que o pó sintetizado apresentou menor retração, até o final da análise a 1400°C. A temperatura inicial de retração ocorreu a aproximadamente 50°C acima daquela do material comercial.

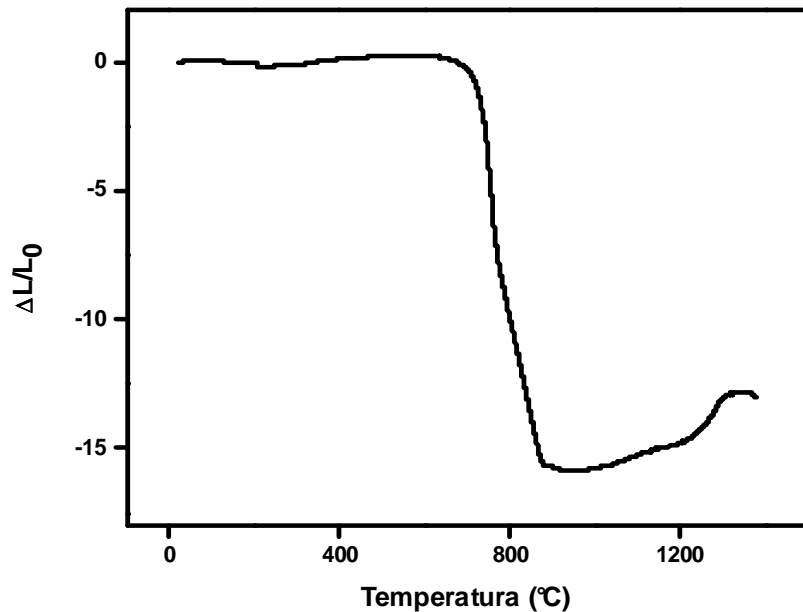


Figura 28 - Retração linear da céria-gadolínia contendo 1,5% mol de cálcio preparada por co-precipitação.

Para o material com adição de cálcio a retração iniciou-se a 667°C atingindo o total de 15,6% a 854°C. A curva derivada apresentou dois picos de inflexão: o primeiro a 756°C que corresponde a temperatura de retração máxima deste material e o segundo a 842°C. Este resultado mostra que há uma retração acelerada inicialmente e que a partir de aproximadamente 750°C há mudança no mecanismo de densificação. Este material apresentou 5,4% menor retração do que aqueles materiais preparados por reação em estado sólido. A retração iniciou-se praticamente na mesma temperatura, porém a retração final ocorreu a uma temperatura cerca de 300°C abaixo daquela dos materiais preparados por reação em estado sólido.

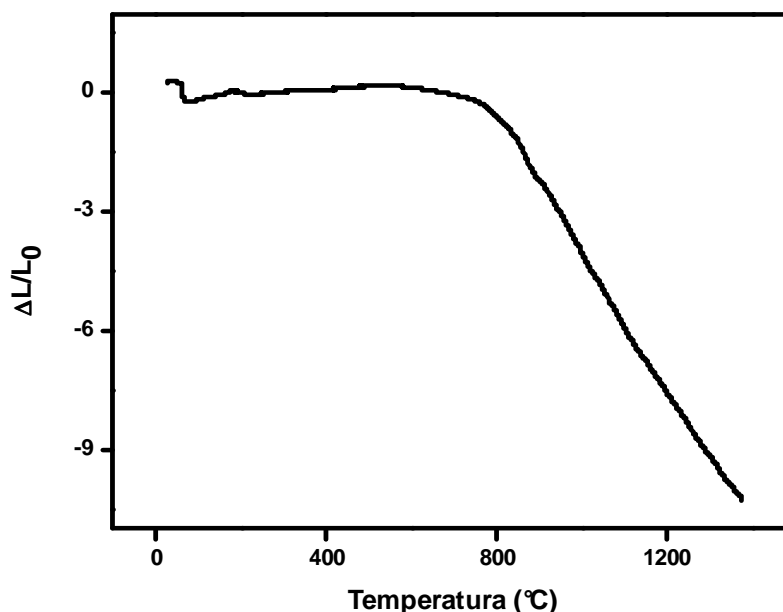


Figura 29 - Retração linear da céria-gadolínia contendo 1,5% mol de lítio preparada por co-precipitação.

A retração linear da amostra contendo lítio iniciou-se a 750°C, atingindo 10,3%. A derivada da curva apresentou um ponto de inflexão a 864°C. Não foi possível, também neste caso, determinar a temperatura final de sinterização.

Quando estes valores são comparados com os materiais preparados por reação em estado sólido, nota-se que, até o final da análise a 1400°C, o pó preparado por co-precipitação retraiu 8,2% a menos. O início da retração ocorreu a uma temperatura acima daquela dos materiais preparados por reação em estado sólido.

O comportamento da amostra de céria-gadolínia pura e da amostra contendo lítio é muito parecido, sugerindo mais uma vez que a quantidade de lítio na amostra é fator crucial para a formação de fase líquida que pode promover alta densificação da amostra, sendo que para o teor de apenas 1,5% mol, este efeito não é relevante.

Para verificação da densificação dos materiais, inicialmente foi estudada a variação na densidade sinterizada da céria-gadolínia em função do tempo de sinterização a 1500°C. Os resultados são listados na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de densidade hidrostática das amostras de céria-gadolínia sinterizadas a 1500°C e em função do tempo de patamar.

TEMPO (HORAS)	D _{hid} (g.cm ⁻³)
2	6,22
4	6,78
6	6,77

Assim como no material comercial, pequenos tempos de patamar promovem densificação pela eliminação da porosidade, enquanto que para tempos mais longos há o predomínio do crescimento de grãos. O valor de densidade mais significativo acontece quando a amostra é sinterizada a 1500°C por 4 horas. Estes valores são inferiores àqueles da solução sólida comercial (Tabela 5).

Em seguida, as demais composições foram sinterizadas em diferentes temperaturas com tempo fixo de 4 h. Os resultados são listados na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores de densidade hidrostática em função da temperatura de sinterização e tempo de patamar de 4 h das amostras contendo 1,5% mol de aditivos.

TEMPERATURA (°C)	D _{hid} (g.cm ⁻³)		
	CGCa(700°C)	CGLi(700°C)	CGLi(400°C)
1300	6,82	-	6,69
1350	6,73	5,50	6,78
1400	6,84	5,94	7,12
1450	7,15	6,00	7,18
1500	7,13	6,56	7,16

Elevados valores de densidade sinterizada são notados para amostras contendo cálcio preparadas com pós calcinados a 700°C, obtendo 94% da densidade teórica para amostras sinterizadas a 1350°C por 4 h. Os valores de densidade das amostras contendo cálcio são superiores àqueles da mesma composição preparados por mistura de óxidos (Tabela 6). No entanto, para amostras contendo lítio e preparadas com pós também calcinados a 700°C, o resultado não é tão favorável. Comparando o resultado obtido a 1350°C, a

densidade relativa atingiu apenas 77% e, a 1500°C, apenas 92% da densidade teórica. Este efeito pode ser explicado devido ao fato do lítio se fundir a temperaturas relativamente baixas. Assim, a calcinação a 700°C já pode estar produzindo a fusão do aditivo numa etapa anterior à sinterização. Este fato fica evidente quando são comparados os resultados das amostras calcinadas a 400°C, para a qual é obtida 95% da densidade teórica do material na temperatura de 1350°C e 99% a 1500°C.

Nicholas e De Jonghe [54] conseguiram densificar a céria-gadolínia a 800°C utilizando 3% mol de lítio. Isto evidencia que o volume de líquido formado na sinterização é mais importante que parâmetros como temperatura e tempo de sinterização.

A partir dos valores de densidade (Tabela 11), serão apresentados todos os resultados das amostras contendo lítio referentes aos pós calcinados a 400°C.

A figura 30 mostra os difratogramas de raios X das amostras de céria-gadolínia pura e com 1,5% de aditivos sinterizadas a 1500°C por 4 h.

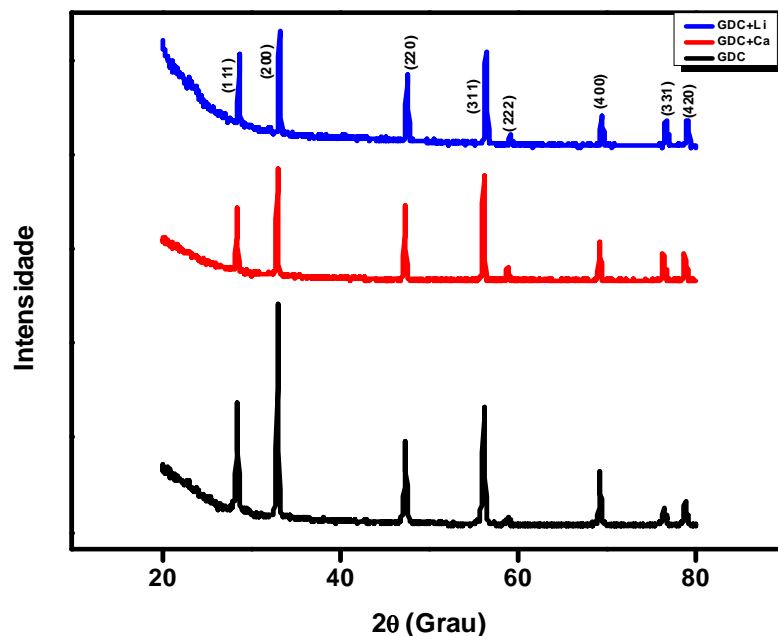


Figura 30 - Difratogramas de raios X das pastilhas de céria-gadolínia (preto), céria-gadolínia contendo cálcio (vermelho) e céria-gadolínia contendo lítio (azul), sinterizadas a 1500°C por 4 h.

Os difratogramas da figura 30 apresentam estrutura cúbica de faces centradas, característica da solução sólida $\text{CeO}_2:\text{Gd}_2\text{O}_3$ (ICDD – 50-201), com picos estreitos indicando alta cristalinidade. Não são observados nos difratogramas das amostras contendo aditivos, picos relativos ao cálcio ou ao lítio. A partir dos difratogramas desta figura, foram calculados os parâmetros de rede das amostras e os resultados são listados em conjunto com os valores de tamanho de cristalito das pastilhas sinterizadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros de rede e tamanho de cristalito (t_c) das amostras sinterizadas a 1500°C por 4 h.

AMOSTRA	t_c (nm)	Parâmetros de rede (Å)
GDC	28,1	5,4203
CGCa	36,4	5,432
CGLi	98,8	5,397

O valor do tamanho médio de cristalito aumentou com a adição de cálcio e lítio, sendo maior para este último.

O valor do parâmetro de rede calculado para a céria-gadolínia sem a introdução de aditivos corresponde ao encontrado na literatura [15, 71]. Adições de cálcio e lítio promoveram pequenas mudanças neste parâmetro, porém esta variação não chega a ser significativa, pois está dentro da incerteza experimental.

A figura 31 mostra as micrografias de superfícies de fratura (a) e polida e atacada termicamente (b) da céria-gadolínia co-precipitada e sinterizada a 1500°C por 4 h.

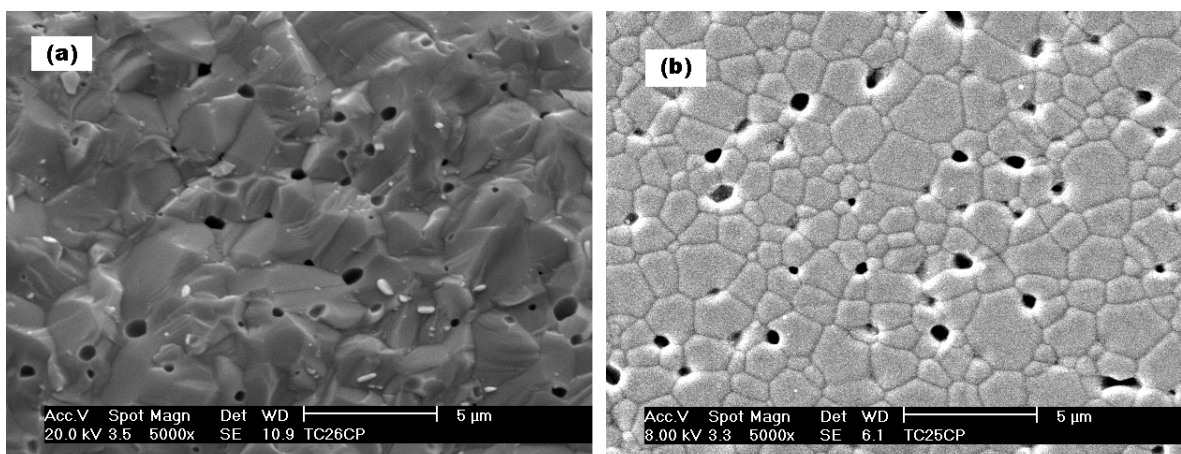


Figura 31 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das superfícies de (a) fratura e (b) polida da céria-gadolínia preparada por co-precipitação e sinterizada a 1500°C por 4 h.

A microestrutura da céria-gadolínia na figura 31a é caracterizada por fratura preferencialmente transgranular. Nota-se certa quantidade de poros e arrancamentos. Na figura 31b, correspondente à superfície polida e atacada termicamente, o que se observa são alguns grãos muito pequenos e outros de diâmetros relativamente maiores, analogamente ao material comercial (figura 12). Nota-se ainda uma pequena quantidade de poros fechados, justificando o alto valor de densidade obtido.

A figura 32 mostra o histograma da distribuição dos diâmetros dos grãos da céria-gadolínia pura.

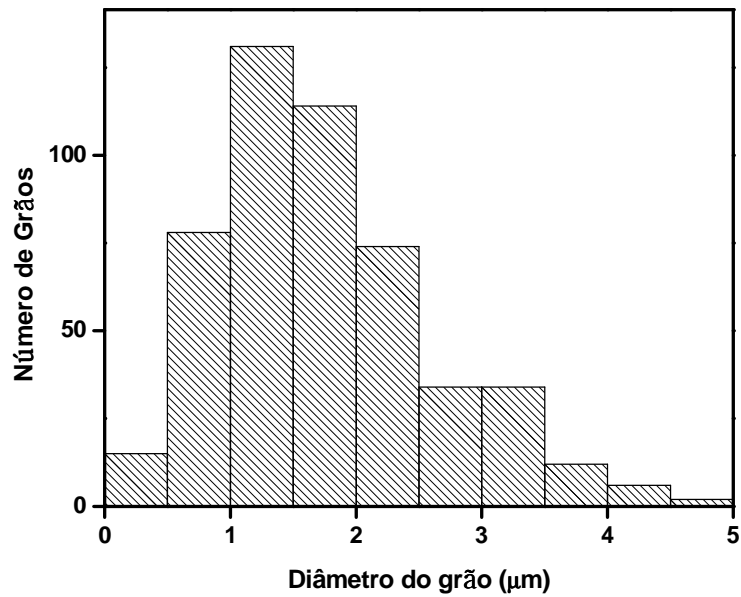


Figura 32 - Histograma do diâmetro dos grãos da céria-gadolinia preparada por co-precipitação e sinterizada a 1500°C por 4 h.

Nota-se uma grande quantidade de grãos variando de 0,5 a 2,5 μm. O tamanho médio de grãos calculado para essa amostra foi 1,79 μm, comparável ao da amostra comercial (1,54 μm).

As micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras contendo cálcio e sinterizadas a (a) 1350, (b) 1400 e (c) 1500°C por 4 h são mostradas na figura 33.

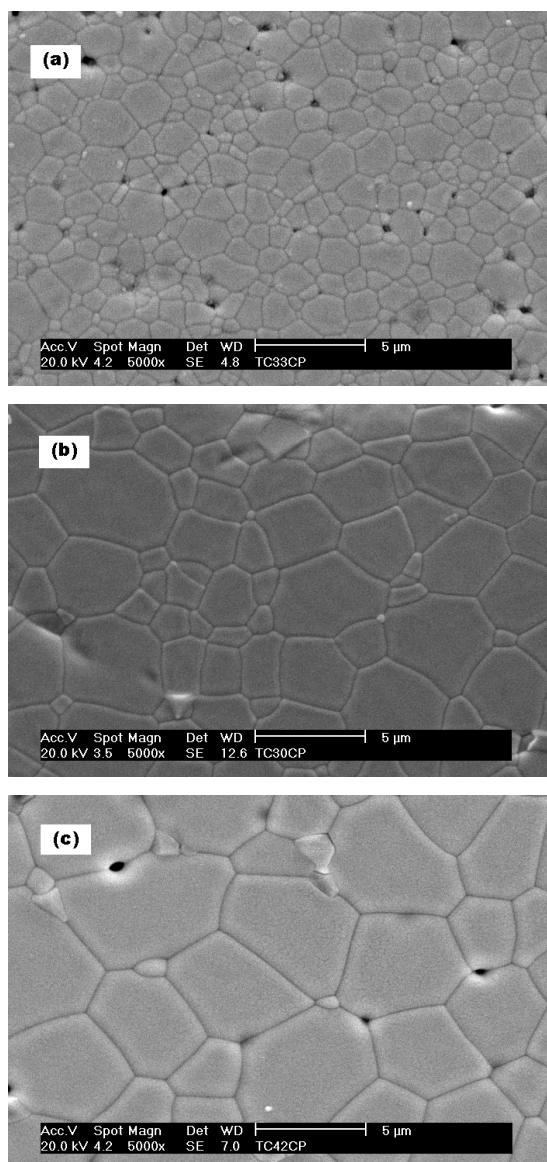


Figura 33 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras contendo 1,5% mol de cálcio, preparadas por co-precipitação e sinterizadas a (a) 1350°C, (b) 1400°C e (c) 1500°C por 4 h.

A quantidade de poros diminui com o aumento da temperatura de sinterização como esperado. Na amostra sinterizada a 1350°C (figura 33a) o que se nota é uma grande quantidade de arrancamentos e uma pequena quantidade de poros, fato não observado nas amostras sinterizadas a 1400°C (figura 33b) e 1500°C (figura 33c). Há um aumento acelerado no tamanho dos grãos com o aumento da temperatura quando comparado com a céria-gadolínia pura. Todas as amostras apresentam grãos com formato angular.

A figura 34 mostra os histogramas dos diâmetros dos grãos das amostras contendo cálcio e sinterizadas a (a) 1350, (b) 1400 e (c) 1500°C por 4 h.

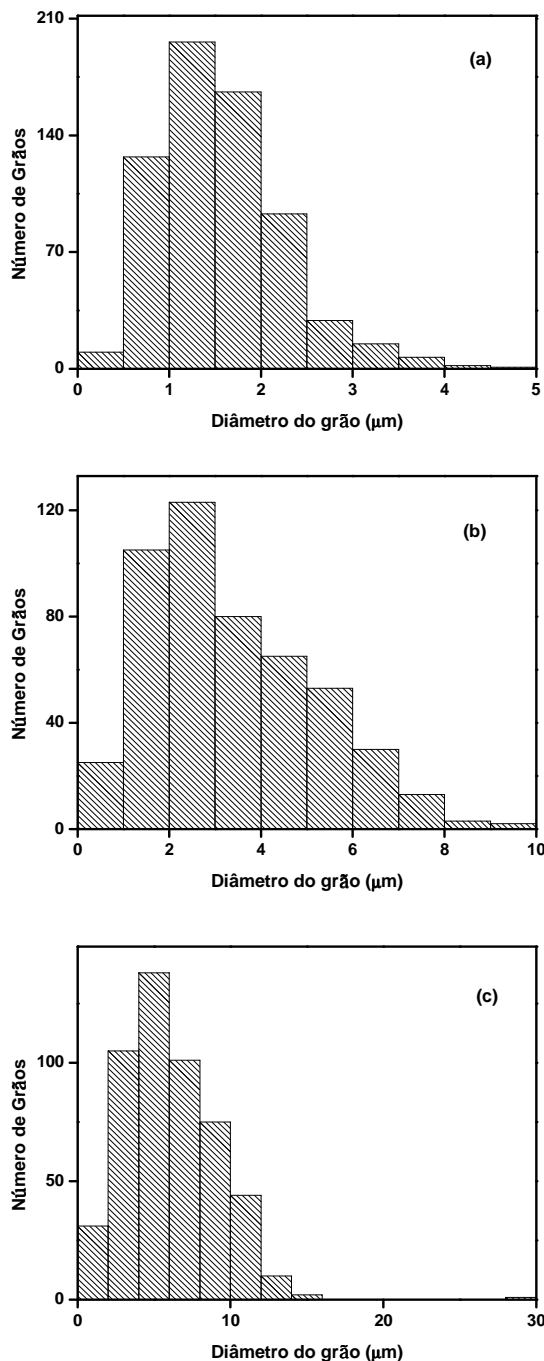


Figura 34 - Histogramas dos diâmetros dos grãos da céria-gadolínia-cálcia preparada por co-precipitação e sinterizada a (a) 1350°C, (b) 1400°C e (c) 1500°C por 4 h.

O histograma da pastilha sinterizada a 1500°C (figura 33c) apresentou a distribuição mais larga de tamanhos de grãos entre todas as amostras, sendo o

menor grão tem diâmetro aproximado de 0,73 μm e o maior 28,72 μm . O tamanho médio de grãos de cada uma das amostras será mostrado mais adiante.

Na figura 35 são mostradas as micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras contendo lítio e sinterizadas a (a) 1350, (b) 1400 e (c) 1500°C por 4 h.

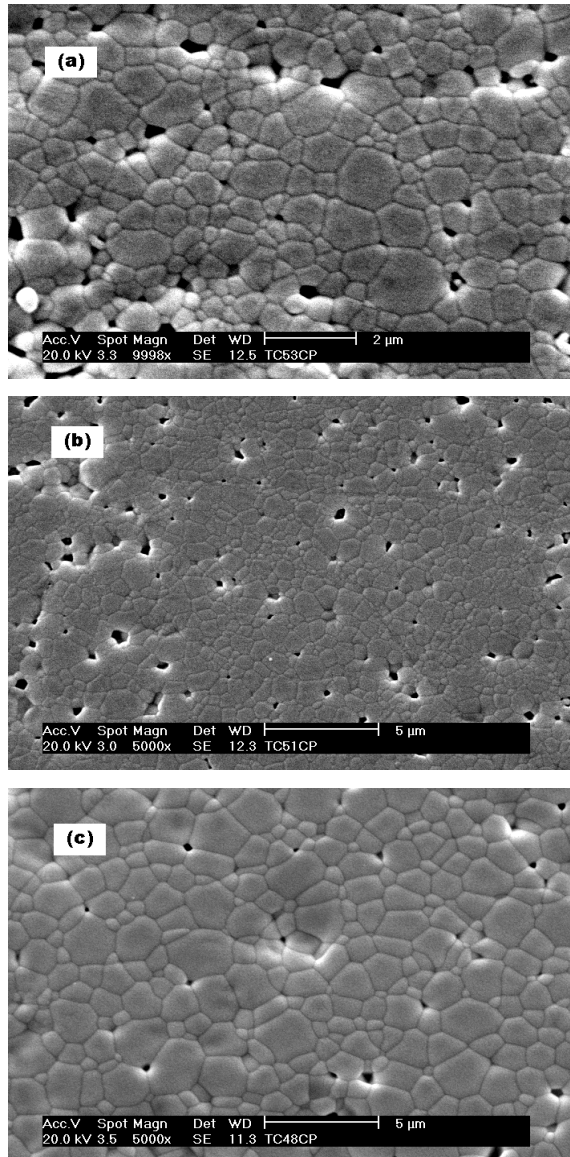


Figura 35 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras contendo 1,5% mol de lítio, preparadas por co-precipitação e sinterizadas a (a) 1350°C, (b) 1400°C e (c) 1500°C por 4 h.

De forma geral, o lítio não promoveu grandes mudanças na microestrutura das amostras sinterizadas. Em todas as micrografias observa-se pequena

quantidade de porosidade e arrancamentos e grãos de formato angular. A principal diferença entre as amostras é o tamanho dos grãos, sendo que quanto maior a temperatura de sinterização, maior o seu tamanho. Apesar disto, nenhuma delas apresentou crescimento anormal.

A figura 36 mostra os histogramas da distribuição dos diâmetros dos grãos das amostras contendo 1,5% de lítio e sinterizadas a 1350 (a), 1400 (b) e 1500°C (c) por 4 h.

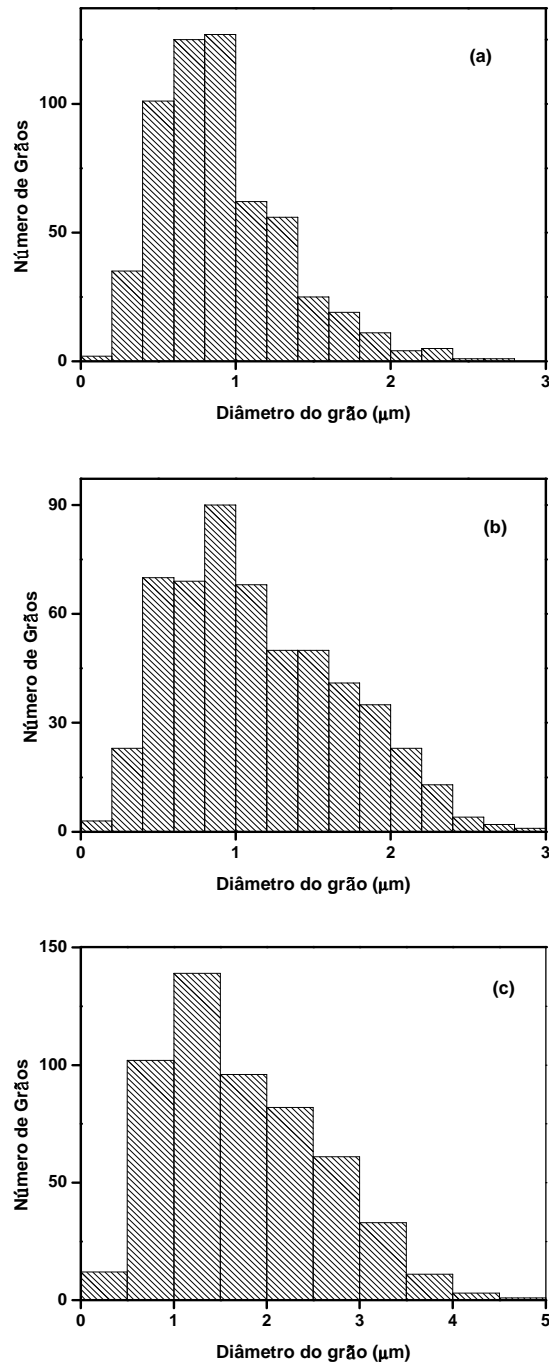


Figura 36 – Histogramas dos diâmetros dos grãos da céria-gadolínia-lítia preparada por co-precipitação e sinterizada a (a) 1250°C, (b) 1350°C e (c) 1500°C por 4 h.

Os histogramas evidenciam distribuições de tamanho de grãos bastante similares às daquelas das amostras preparadas por mistura de óxidos. Ambos os aditivos promoveram o crescimento de grãos, mas para as amostras contendo cálcio o crescimento dos grãos foi maior.

A Tabela 13 lista os valores de tamanho médio de grãos calculado para as amostras contendo 1,5% mol de aditivos e sinterizadas a 1350°C, 1400°C e 1500°C por 4 h e comparadas com a amostra de céria-gadolínia preparada também por co-precipitação e sinterizada também a 1500°C por 4 h.

Tabela 13 - Tamanho médio de grãos das amostras preparadas por co-precipitação contendo 1,5% mol de cálcio lítio sinterizadas em diferentes temperaturas e comparadas com a amostra de céria-gadolínia co-precipitada sinterizada a 1500°C por 4 h.

TEMPERATURA (°C)	G_{Ca} (μm)	G_{Li} (μm)	G_{GDC} (μm)
1350	1,61	0,91	-
1400	3,39	1,14	-
1500	6,17	1,78	1,79

A introdução de cálcio resultou em aumento significativo no tamanho de grãos da amostra quando comparado com a amostra de céria-gadolínia pura. Este efeito, no entanto, não foi observado para as amostras contendo lítio.

A figura 37 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras contendo cálcio, preparadas por co-precipitação, e sinterizadas em diferentes temperaturas além da céria-gadolínia pura.

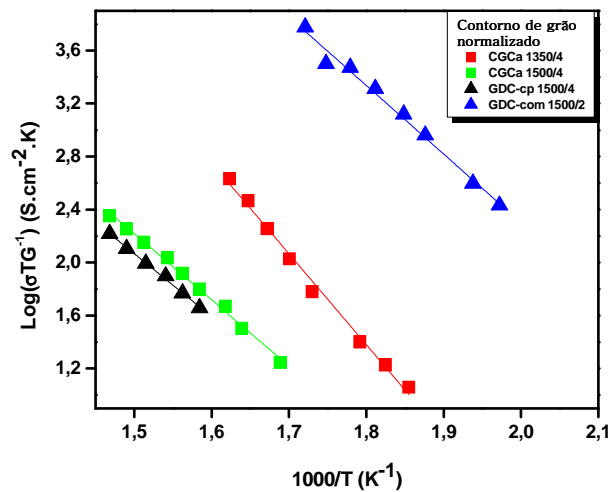
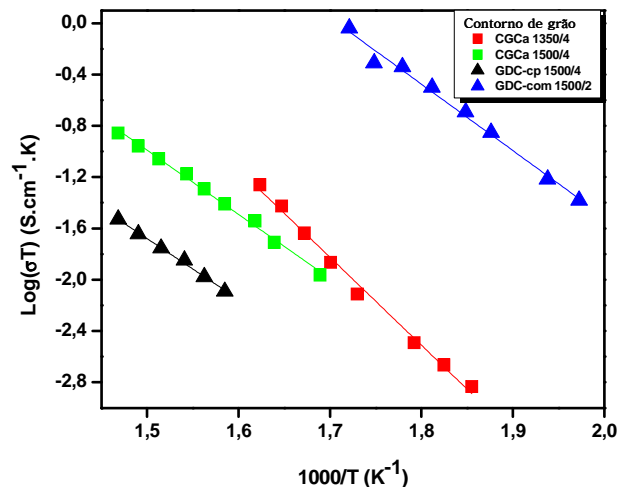
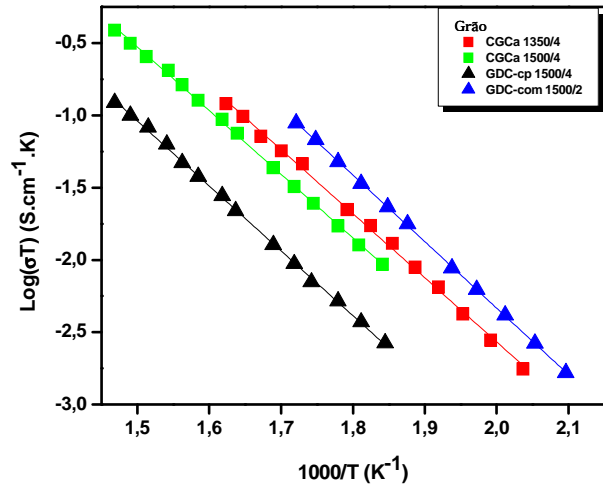


Figura 37 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras contendo 1,5% mol de cálcio, preparadas por co-precipitação, para a contribuição dos grãos (superior), dos contornos de grãos (centro) e contornos de grãos normalizados para o tamanho médio de grãos (inferior), sinterizadas em diferentes temperaturas e das amostras de céria-gadolínia

pura sinterizada a 1500°C por 4 h (preto) e da céria a-gadolínia comercial sinterizada a 1500°C por 2 h (azul).

A condutividade elétrica dos grãos (figura 37 superior) da amostra comercial exibe maiores valores sendo cerca de 1 ordem de grandeza superior ao material co-precipitado. Uma possível explicação para isto é a perda de gadolínio na etapa de síntese da solução sólida, a ser comprovada. A amostra contendo cálcio e sinterizada a 1350° por 4 h apresenta condutividade próxima à do material comercial. Entretanto o aumento da temperatura de sinterização para 1500°C acarretou diminuição na condutividade dos grãos. Além disso, os gráficos são praticamente paralelos, mostrando que o mecanismo de condução para todas as amostras é o mesmo.

O gráfico de Arrhenius da condutividade para os contornos de grão (figura 37 centro) mostra comportamento similar ao da condutividade dos grãos, exceto que a diferença nos valores condutividade das amostras co-precipitadas com a comercial é maior. Após correção para o efeito resultante do tamanho dos grãos, o comportamento da condutividade intergranular (figura 37 inferior) não apresenta mudança significativa.

A figura 38 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras contendo 1,5% mol de lítio, preparadas por co-precipitação, e sinterizadas em diferentes temperaturas além da céria-gadolínia pura.

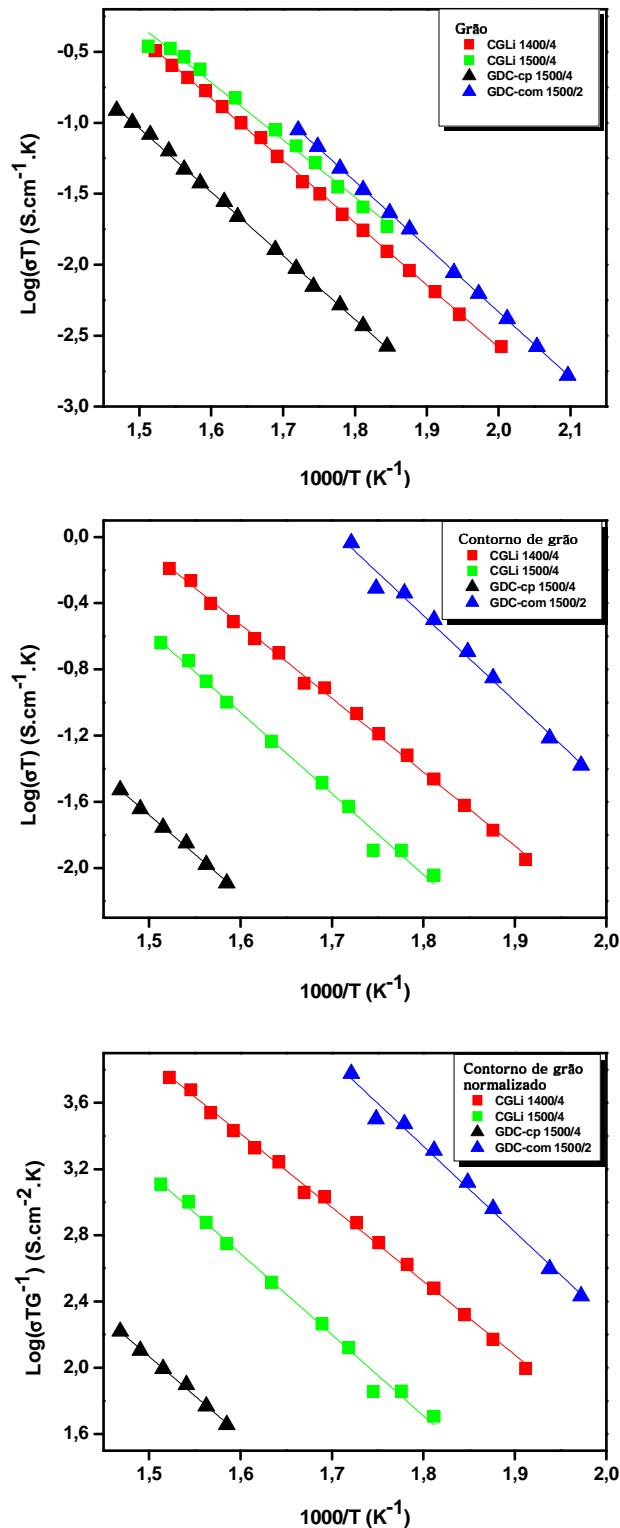


Figura 38 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras contendo 1,5% mol de lítio, preparadas por co-precipitação, para a contribuição dos grãos (superior), dos contornos de grãos (centro) e contornos de grãos normalizados para o tamanho médio de grãos (inferior), sinterizadas em diferentes temperaturas e das amostras de céria-gadolínia

pura sinterizada a 1500°C por 4 h (preto) e da céria-gadolínia comercial sinterizada a 1500°C por 2 h (azul).

A contribuição da condutividade elétrica intragranular das amostras co-precipitadas (figura 38 superior) é maior para a céria-gadolínia comercial sinterizada a 1500°C. A amostra contendo lítio e sinterizada também a 1500°C apresenta condutividade elétrica muito próxima à do material comercial. No caso das amostras de céria-gadolínia contendo lítio e preparadas por mistura de óxidos a condutividade intragranular era essencialmente igual à da amostra sem o segundo aditivo. Este resultado sugere que parte, ainda que pequena, do lítio entra em solução sólida durante a síntese.

O gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica para os contornos de grão (figura 38 centro) mostra que a céria-gadolínia comercial também apresenta maior condutividade que as amostras co-precipitadas. Porém, o gráfico da céria-gadolínia-lítia sinterizada a 1400°C (vermelho), apresenta a maior condutividade elétrica dentre as amostras co-precipitadas, diferentemente do que aconteceu para a contribuição intragranular.

Quando o valor da contribuição intergranular é corrigido para o tamanho médio de grãos, o comportamento das amostras permanece inalterado, já que o tamanho médio de grãos calculado para essas amostras não apresenta alteração significativa. Dessa forma, pode-se dizer que com o aumento da temperatura de sinterização é provável que o gadolínio segregue formando nos contornos de grão uma fase secundária de menor condutividade.

A Tabela 14 lista os valores de energia de ativação dos grãos (E_g) e dos contornos de grãos (E_{cg}) das amostras co-precipitadas contendo 1,5% mol de aditivos, sinterizadas em diferentes temperaturas juntamente com a amostra de céria-gadolínia pura.

Tabela 14 - Valores de energia de ativação dos grãos (Eg) e dos contornos de grãos (Ecg) em eV das amostras analisadas.

Temperatura (°C)	CGCa		CGLi		GDC	
	Eg	Ecg	Eg	Ecg	Eg	Ecg
1350	0,88	1,3	-	-	-	-
1400	-	-	0,87	0,88	-	-
1500	0,87	0,99	0,80	0,97	0,89	0,94

Nas amostras contendo o segundo aditivo e na céria-gadolínia os valores de energia de ativação para a condutividade intragranular são similares, dentro do erro experimental. No caso da condutividade intergranular, a amostra contendo cálcio e sinterizada a 1350°C apresenta o maior valor, provavelmente pela diferença na porosidade.

Portanto, adições de 1,5% mol de cálcio e lítio na céria-gadolínia preparadas por co-precipitação promoveram a densificação do material. Ambos os aditivos produziram alterações na condutividade dos grãos e dos contornos de grão, apesar do teor (1,5% mol) relativamente pequeno.

5. CONCLUSÕES

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

A técnica de preparação de pós influencia diretamente nas propriedades físicas dos materiais, nos mecanismos de sinterização, na microestrutura e nas propriedades elétricas das cerâmicas sinterizadas.

Foi possível obter pós de tamanho nanométrico e de formatos regulares quando estes foram sintetizados por co-precipitação.

A densificação dos pós contendo aditivos e preparados por reação em estado sólido não ocorreu de forma linear, onde os melhores resultados de densidade foram obtidos para pós contendo 1,5% mol destes. Em relação os materiais co-precipitados, a densificação ocorreu de forma linear, onde o lítio promoveu melhor densificação devido à formação de fase líquida durante a sinterização.

Adições de cálcio acarretaram no crescimento de grãos tanto das amostras preparadas por reação em estado sólido quanto por co-precipitação. Contudo, adições de lítio promoveram grandes mudanças no tamanho médio de grãos das amostras sinterizadas e preparadas por mistura convencional de óxidos, quanto que para os materiais sintetizados, o aditivo não acarretou em crescimento anormal dos grãos.

Em relação à condutividade elétrica das amostras preparadas por reação em estado sólido, o cálcio promoveu a diminuição desta para a contribuição intragranular. Para a contribuição intergranular, ambos aditivos acarretaram nesta diminuição. Para as amostras co-precipitadas, ambos aditivos promoveram aumento na condutividade intra e intergranular das amostras sinterizadas, porém todas elas apresentaram menor condutividade que a amostra comercial.

A formação de uma fase monoclinica a 1400°C entre gadolínio e silício foi mais facilmente observada nas amostras preparadas por reação em estado sólido.

De forma geral, o lítio promove melhores resultados na densificação e condutividade elétrica das cerâmicas sinterizadas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. Van Gool, Ed. P. Hagenmuller, Academic Press, New York, (1978).
- [2] D. Z. de Florio, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, *Cerâmica* **50** (2004) 275.
- [3] *Fast Ion Transport in Solids*, Ed. W. Van Gool, NorthHolland, Amsterdam, Holanda (1973).
- [4] *Solid Electrolytes*, Eds. P. Hagenmuller, W. Van Gool, Academic Press, New York, EUA (1978).
- [5] *Solid Electrolytes and their Applications*, Ed. E. C. Subbarao, Plenum Press, New York, EUA (1980).
- [6] H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics* **83** (1996) 1.
- [7] E. N. S. Muccillo, *Cerâmica* **54** (2008) 129.
- [8] G. A. M. Hussein, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **37** (1996) 111.
- [9] B. Djuric, S. Pickering, *Journal of European Ceramic Society* **19** (1999) 1925.
- [10] R. D. Purohit, B. P. Sharma, K. T. Pillai, A. K. Tyagi, *Materials Research Bulletin* **36** (2001) 2711.
- [11] P. Durán, F. Capel, D. Gutierrez, J. Tartaj, C. Moure, *Journal of European Ceramic Society* **22** (2002) 1711.
- [12] R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, *Cerâmica* **47** (2001) 199.
- [13] T. H. Etsell, S. N. Flengas, *Chemical Reviews* **70** [3] (1970) 339.
- [14] F. A. Kröger, H. J. Vink, *Solid State Physics*, vol 3, ed. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, 1956.
- [15] J. D. McCullough, J. D. Britton, *Journal of American Chemical Society*, **74** (1952) 5225.
- [16] G. Brauer, H. Gradinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **276** (1954) 209.
- [17] A. Overs, I. Riess, *Journal of American Ceramic Society* **65** [12] (1982) 606.
- [18] B.C.H. Steele, *High Conductivity Solid Ionic Conductors*, ed. T. Takahashi. (World Scientific, Singapore, 1989).
- [19] R. M. Dell, A. Hooper, in P. Hagenmuller et al. *Solid Electrolytes*, Academic Press, New York, 1978.

- [20] R. S. Torrens, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* **111** (1998) 9.
- [21] M. Morgensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* **129** (2000) 63.
- [22] W. –S. Jung, H. –S. Park, Y. J. Kang, D. –H. Yoon, *Ceramamics International* **36** (2010) 371.
- [23] S. L. Reis, E. C. C. Souza, E. N. S. Muccillo, *Solid State Ionics*, no prelo (2010).
- [24] R. K. Lenka, T. Mahata, A. K. Tyogi, P. K. Sinha, *Solid State Ionics* **181** (2010) 262.
- [25] J. G. Cheng, S. –W. Zha, J. Huang, X. –Q. Liu, G. –Y. Meng, *Materials Chemistry and Physics* **78** (2003) 791.
- [26] R. O. Fuentes, R. T. Baker, *International Journal of Hydrogen Energy* **33** (2008) 3480.
- [27] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 1255.
- [28] S. –Y. Yao, Z. –H. Xie, *Journal of Materials Processing Technology* **186** (2007) 54.
- [29] D. W. Jhonson Jr., *American Ceramic Society Bulletin* **60** [2] (1981) 221.
- [30] D. Segal, *Journal of Materials Chemistry* **7** [8] (1997) 1297.
- [31] J. A. Varela, E. Longo, in apostila de mini-curso “Síntese de pós cerâmicos por soluções químicas”, 36° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambu, 1992.
- [32] D. W. Jonhson Jr., *Advances in Ceramamics – Ceramic Powder Science*, V. 21, eds. G. L. Messing, K. S. Mazdiasni, J. W. McCauley, R. A. Haber, Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, (1987) 3-19.
- [33] S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo, *Cerâmica* **46** (2000) 300.
- [34] A. Roosen, H. Hausner, *Advanced Ceramics Materials* **3** (1988) 131.
- [35] M. S. Kaliszewski, A. H. Heuer, *Journal of American Ceramic Society* **72** (1990) 1504.
- [36] H. Qiu, L. Gao, C. Feng, J. Guo, D. Yan, *Journal of Materials Science Letters* **30** (1995) 5508.
- [37] Z. Zhang, H. Shan, *Journal of European Ceramic Society* **17** (1997) 713.

- [38] A. J. C. Lanfredi, M. Escote, H. N. Yoshimura, Apostila: Tópicos experimentais em materiais, UFABC.
- [39] R. M. German, Sintering, Powder Metallurgy Science, edited by K. H. Roll, USA (1984).
- [40] R. M. German, Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons, New York (1996).
- [41] A. G. P. da Silva, C. Alves Junior, *Cerâmica* **44** (1998) 171.
- [42] W. D. Callister, Materials Science and Engineering – an Introduction, John Wiley & Sons, INC, 3rd Edition, USA (1994).
- [43] A. G. P. da Silva, C. Alves Junior, *Cerâmica* **44** (1998) 289.
- [44] H. Yoshida, K. Miura, J.-I. Fujita, T. Inagaki, *Journal of American Ceramic Society* **82** (1999) 219.
- [45] C. Kleinogel, L. J. Gauckler, *Advanced Materials* **13** (2001) 1080.
- [46] G. S. Lewis, A. Atkinson, B. C. H. Steele, J. Drennan, *Solid State Ionics* **152-153** (2002) 567.
- [47] D. P. Fagg, J. C. C. Abrantes, D. Pérez-Coll, P. Núñez, V. V. Kharton, J. R. Frade, *Electrochimica Acta* **48** (2003) 1023.
- [48] J.-S. Lee, K.-H. Choi, B.-K. Ryu, B.-C. Shin, I.-S. Kim, *Ceramics International* **30** (2004) 807.
- [49] T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, S. H. Chan, P. Hing, J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **167** (2004) 203.
- [50] T. S. Zhang, J. Ma, Y. J. Leng, Z. M. He, *Journal of Crystal Growth* **74** (2005) 603.
- [51] S.-H. Park, H.-I. Yoo, *Solid State Ionics* **176** (2005) 1485.
- [52] V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, P. Durán, *Journal of European Ceramic Society* **26** (2006) 3161.
- [53] V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, P. Durán, *Ceramics International* **33** (2007) 471.
- [54] J. D. Nicholas, L. C. De Jonghe, *Solid State Ionics* **178** (2007) 1187.
- [55] S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo, *Journal of European Ceramic Society* **27** (2007) 4261.
- [56] S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo, *Electrochemical Society Transactions* **7** (2007) 2239.

- [57] P.-S. Cho, S. B. Lee, Y. H. Cho, D.-Y. Kim, H.-M. Park, J. -H. Lee, *Journal of Power Sources* **183** (2008) 518.
- [58] J. Ayawanna, D. Wattanasirewech, S. Wattanasirewech, P. Aungkavattana, *Solid State Ionics* **180** (2009) 1388.
- [59] V. Esposito, M. Zunic, E. Traversa, *Solid State Ionics* **180** (2009) 1069.
- [60] L. Gao, M. Zhou, Y. Zheng, H. Gu, H. Chen, L. Guo, *Journal of Power Sources* **195** (2010) 3130.
- [61] S. K. Tadokoro, T. C. Porfirio, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, *Journal of Power Sources* **130** (2004) 15.
- [62] R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Ed. J. Willey & Son. Inc., New York (1994).
- [63] R. M. Leal Neto, *Apostila: Técnicas de Caracterização Física e Química de Materiais* (2009).
- [64] M. I. Mendelson, *Journal of American Ceramic Society*, **52** [8] (1969) 443.
- [65] M. Kleitz, J. H. Kennedy, *Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes*, eds. P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, Elsevier North Holland, Amsterdam (1979) 185.
- [66] J. D. Lee, *A New Concise Inorganic Chemistry*, 3rd Edition, Von Nostrand Reinhold Company LTD., (1977).
- [67] N. Koga, Y. Nakagoe, H. Tanaka, *Thermochimica Acta* **318** (1996) 239.
- [68] T. Sato, J. J. Beaudoin, V. S. Ramachandran, L. D. Mitchell, P. J. Tumidajski, *Advances in Cement Research* **19** (2009) 1.
- [69] S. Lin, Y. Wang, Y. Suzuki, *Energy and Fuels* **23** (2009) 2855.
- [70] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica* **A32** (1976) 751.
- [71] J. A. Lane, J. I. Neff, G. M. Christie, *Solid State Ionics* **177** (2006) 1911.
- [72] E. M. Levin, C. R. Robins, H. F. McMurdie, *Columbus: American Ceramic Society* (1969) 101.
- [73] N. A. Toropov, *Trans. Intern. Ceram. Congr.*, 7th London (1960) 441.
- [74] N. A. Toropov, F. Ya. Galakhov, S. F. Konovalova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **4** (1960) 541.
- [75] U. Kolitsch, H. J. Seffert, F. Aldinger, *Journal of Alloys and Compounds* **257** (1997) 104.

[76] P. Durán, C. Moure, J. R. Jurado, *Journal of Materials Science* **29** (1994) 1940.

[77] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, *Journal of American Ceramic Society* **80** [4] (1997) 961.