INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de S. Paulo

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL,
TERMOQUÍMICA E ELÉTRICA DE MATERIAIS
CERÂMICOS PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
DE ÓXIDO SÓLIDO**

GUSTAVO CARNEIRO CARDOSO DA COSTA

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

**Orientador:
Dr. Reginaldo Muccillo**

SÃO PAULO

2008

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Reginaldo Muccillo, meu sincero agradecimento pelo apoio ao longo desses anos, pela orientação profissional e científica.

À Dra. Alexandra Navrotsky pela amizade e orientação científica.

Ao IPEN e ao Peter A. Rock Thermochemistry laboratory at the University of California pela oportunidade de realizar o projeto.

À FAPESP pela concessão da bolsa de doutorado no Brasil.

Ao International Institute for Complex Adaptive Matter e à National Science Foundation pela concessão da bolsa de doutorado nos EUA.

Ao Dr. Sergey V. Ushakov, pela amizade, suporte técnico e científico.

À Dra. Tatiana Shvareva pelas sugestões e discussões.

Ao Dr. Ricardo Hauch R. de Castro pela amizade, sugestões e discussões.

À Dra. Eliana N. S. Muccillo, pelas sugestões e discussões.

Ao Dr. José R. Martinelli pelas medidas de espalhamento laser.

Ao Dr. Douglas Gouvêa do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP pelas análises de espectroscopia de absorção óptica no infravermelho por refletância difusa.

À M.Sc. Yone V. França pela amizade e suporte técnico.

Aos técnicos Nildemar A. M. Ferreira e Celso V. Moraes pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Aos meus pais, Sérgio e Celma, pelo constante apoio e incentivo.

Aos colegas do grupo e do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, CCTM.

ÍNDICE

Página

1 - INTRODUÇÃO.....	1
1. 1 - Eletrocerâmicas e principais aplicações.....	1
1. 2 - Técnicas de preparação de pós (Síntese).....	5
1. 3 - Densificação e espectroscopia de impedância.....	11
1. 4 – Calorimetria de dissolução a alta temperatura e de adsorção de água.....	15
2 - OBJETIVOS.....	16
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3. 1 - Método dos precursores poliméricos.....	17
3. 1. 1 - Preparação das soluções precursoras.....	17
3. 2 - Método da poliacrilamida.....	19
3. 2. 1 - Obtenção dos géis precursores.....	20
3. 3 - Método da precipitação simultânea de cátions seguida de digestão.....	21
3. 4 - Precipitação simultânea de cátions seguida de digestão.....	21
3. 5 - Análise térmica dos precursores.....	23
3. 6 - Obtenção dos pós nanocristalinos de ScSZ e YSZ	23
3. 7 - Moagem dos pós de ScSZ em moinho de bolas do tipo atritor.....	27
3. 8 - Análise dos pós precursores.....	29
3. 8. 1 - Difração de raios X em câmara de alta temperatura.....	29
3. 8. 2 - Difração de raios X (DRX).....	29
3. 8. 3 – Fluorescência de raios X.....	29
3. 8. 4 - Área de superfície específica.....	30
3. 8. 5 - Espectroscopia vibracional no infravermelho por refletância difusa (DRIFT)	30
3. 8. 6 - Microscopia eletrônica de varredura.....	30
3. 8. 7 - Microscopia eletrônica de transmissão.....	31
3. 8. 8 - Calorimetria de dissolução a alta temperatura.....	31

3. 8. 9 - Calorimetria de adsorção de água.....	33
3. 9 - Análise dos compactos cilíndricos de pós.....	35
3. 9. 1 - Análise dilatométrica.....	35
3. 9. 2 - Espectroscopia de impedância (EI) durante densificação (Z in situ).....	35
3. 10 - Análise dos sinterizados.....	36
3. 10. 1 - Análise por microsonda eletrônica.....	36
3. 10. 2 – Difração de raios X (DRX).....	37
3. 10. 3 - Microscopia eletrônica de varredura.....	37
3. 10. 4 - Densidade hidrostática (método de Arquimedes).....	37
3. 10. 5 - Espectroscopia de impedância (EI).....	38
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4. 1 - Análise térmica.....	41
4. 2 - Fluorescência de raios X.....	55
4. 3 - Distribuição de tamanho de partículas (espalhamento laser).....	57
4. 4 - Difração de raios X em câmara de alta temperatura (10ScSZ).....	65
4. 5 - Difração de raios X dos pós (8YSZ e 12YSZ).....	67
4. 6 - Área de superfície específica.....	74
4. 7 - Espectroscopia vibracional no infravermelho por refletância difusa (DRIFT).....	77
4. 8 - Microscopia eletrônica de varredura.....	83
4. 9 - Calorimetria de adsorção de água e dióxido de carbono.....	86
4. 10 - Calorimetria de dissolução a alta temperatura.....	94
4. 11 - Análise dilatométrica.....	100
4. 12 - Espectroscopia de impedância (EI) durante densificação (Z in situ).....	104
4. 13 - Análise por microsonda eletrônica.....	118
4. 14 - Difração de raios X (DRX).....	119
4. 15 - Microscopia eletrônica de varredura.....	125
4. 16 - Espectroscopia de impedância (EI).....	127
4. 17 - Densidade aparente.....	128

5 - CONCLUSÕES.....	131
REFERÊNCIAS.....	133
APÊNDICES	

Síntese, caracterização estrutural, termoquímica e elétrica de materiais cerâmicos para células a combustível de óxido sólido

Gustavo Carneiro Cardoso da Costa

Pós nanocristalinos de zircônia estabilizada com ítria ou escândio (YSZ ou ScSZ) entre 8 e 12 mol% foram sintetizados por meio dos métodos da poliacrilamida, dos precursores poliméricos e da precipitação simultânea de cátions. Os pós de partida foram analisados por difração de raios X (DRX), distribuição de tamanho de partículas por espalhamento laser, adsorção gasosa (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise térmica simultânea, fluorescência de raios X (FRX), e espectroscopia de absorção óptica no infravermelho por refletância difusa (DRIFT). Os métodos de síntese por via úmida orgânica produziram pós nanocristalinos a partir de 550 °C, enquanto que o método da precipitação simultânea de cátions produziu pós amorfos que cristalizaram em torno de 450 °C com entalpias de cristalização $-13,7 \pm 0,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para 8YSZ e $-11,7 \pm 0,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para 12YSZ. Os valores de área de superfície específica obtidos para os pós sintetizados por meio dos métodos da poliacrilamida, dos precursores poliméricos e da precipitação (calcinados em $\sim 650 \text{ °C}$) foram 27, 61 e $110 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivamente. Os pós obtidos pelo método da poliacrilamida apresentaram menor estado de aglomeração e maior quantidade de carbonato superficial relativamente ao pó obtido pelo método dos precursores poliméricos. A sinterização dos compactos de pós cerâmicos foi avaliada por meio da técnica de espectroscopia de impedância (EI) e dilatometria. Após sinterização, as cerâmicas foram analisadas por DRX, MEV e EI. Os resultados evidenciaram que os pós apresentaram elevada sinterabilidade, mas baixa densidade final por causa do estado de aglomeração dos pós. A adsorção de água à temperatura ambiente foi medida em um microcalorímetro Setaram Calvet e um sistema de dosagem Micromeritics. Foram feitos experimentos de calorimetria de solução por inserção de amostra em um calorímetro duplo tipo Calvet usando $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ como solvente. Estes experimentos, combinados com os de calorimetria de adsorção de água, permitiram determinar por meio de um ciclo termodinâmico, as entalpias de superfície para superfícies hidratadas e anidras.

Palavras-chave: eletrólitos sólidos, ScSZ, YSZ, espectroscopia de impedância, sinterização, calorimetria, células a combustível de óxido sólido.

Synthesis, structural, thermochemical and electrical characterization of ceramic materials for solid oxide fuel cells

Gustavo Carneiro Cardoso da Costa

Nanocrystalline yttria or scandia stabilized zirconia (YSZ, ScSZ) powders with fluorite-type structure were synthesized by the polyacrylamide, the polymeric precursor and the precipitation methods. Powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), simultaneous (TG and DTA or DSC) thermal analysis, nitrogen adsorption analysis, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and diffuse reflectance infrared Fourier transform absorption spectroscopy (DRIFT). The organic precursor methods produced nanocrystalline powders at approximately 550 °C and the precipitation method produced amorphous powders which crystallized at approximately 450 °C into a fluorite phase with crystallization enthalpies of $-13.7 \pm 0.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for 8YSZ and $-11.7 \pm 0.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for 12YSZ. The measured surface area of powders after calcination at 650 - 800 °C were $27 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $61 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ and $110 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ for the polyacrylamide, the polymeric precursor and the precipitation methods, respectively. The sintering process of the pressed ceramic powders was evaluated by direct impedance spectroscopy (IS) measurements and by dilatometry. Thereafter, the sintered pellets were analyzed by XRD, SEM and IS. The sintering studies show that the powders prepared by the chemical route have high sinterability; however, they do not sinter to high density as a result of dense aggregates in the initial powders. The heats of water adsorption at room temperature were measured on samples using a Setaram Calvet microcalorimeter and a Micromeritics gas dosing system. Drop solution calorimetry experiments were performed in a custom made Calvet twin calorimeter using sodium molybdate $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ solvent. These experiments, combined with water adsorption calorimetry, allowed for deriving, through a thermodynamic cycle, the surface enthalpies for hydrous and anhydrous surfaces.

Keywords: solid electrolytes, ScSZ, YSZ, impedance spectroscopy, sintering, calorimetry, solid oxide fuel cells.

1 - INTRODUÇÃO

1. 1 - Eletrocerâmicas e principais aplicações

Eletrocerâmicas são materiais cerâmicos que possuem uma ampla variedade de aplicações elétricas, ópticas e magnéticas. Diferentes de produtos cerâmicos tradicionais que têm sido desenvolvidos por muitos anos, as eletrocerâmicas surgiram recentemente e têm sido intensamente estudadas desde a segunda guerra mundial. Essa nova classe de materiais cerâmicos, durante sua história recente, teve um grande impacto na revolução eletrônica e na qualidade de vida das nações desenvolvidas [1]. Os defeitos nas estruturas atômicas das eletrocerâmicas resultam em propriedades singulares que governam sua aplicação. A aplicação tecnológica das eletrocerâmicas teve início com as ferroelétricas devido suas propriedades tais como alta permissividade dielétrica, alta constante piezoelétrica e emparelhamento eletromecânico, alto coeficiente piroelétrico, e em certas circunstâncias, alta transparência óptica e alto coeficiente eletro-óptico. O dielétrico à base de BaTiO_3 , por exemplo, foi inicialmente aplicado como capacitor na forma tubular ou circular e atualmente é produzido em larga escala como um capacitor monolítico com multicamadas [2]. Além disto, a integração de materiais com propriedades específicas em sistemas resultou em componentes funcionais avançados. No caso das eletrocerâmicas pode-se citar a integração de compostos como $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{:CeO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{:CaO}$, $\text{ZrO}_2\text{:MgO}$, $\text{ThO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$, BaCeO_3 e SrCeO_3 com outros materiais para formar sensores de espécies químicas [3-10]. Além de desenvolver dispositivos que atendam as necessidades atuais, há uma busca de novos mecanismos que aumentem a eficiência, bem como a geração de energia sustentável. Isso se tornou um dos desafios que a sociedade constantemente tem enfrentado para garantir seu desenvolvimento científico e consequentemente tecnológico. Parte de nosso conhecimento demonstrou que os combustíveis que governam nosso crescimento são caros, tóxicos e exauríveis. Portanto, novos métodos científicos que abordam a base de conhecimento para o desenvolvimento alternativo têm sido estudados massivamente. Uma dessas alternativas é a criação e desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos que beneficiam de uma forma direta ou indireta a produção energética. Podem-se citar as células a combustível de óxidos como um componente funcional avançado que visa melhorar a eficiência do ciclo energético,

mas suas aplicações práticas ainda são limitadas por razões econômicas, particularmente como resultado dos altos custos dos materiais e tecnologias de processamento. A célula a combustível de óxidos sólidos (CCOS-SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) é um dispositivo que converte energia “química” de combustíveis gasosos em eletricidade, como resultado de reações eletroquímicas que ocorrem em dois eletrodos separados por uma membrana cerâmica condutora iônica ou eletrólito [11]. Esse dispositivo normalmente opera em temperaturas entre 500 °C e 1000 °C, nas quais os processos interfaciais e o transporte iônico no eletrólito sólido são suficientemente rápidos. Uma simples unidade de célula a combustível de óxido sólido compreende no mínimo um eletrólito sólido em contato com o ânodo e cátodo porosos, nos quais os combustíveis e oxidantes são continuamente fornecidos. A força eletromotriz (*fem*) é gerada por meio da redução do oxidante (normalmente oxigênio atmosférico) no cátodo e da oxidação do combustível no ânodo pela difusão dos íons H^+ ou O^{2-} através do eletrólito. Nesse trabalho será reportado o desenvolvimento de componentes comumente empregados para montagem de uma célula a combustível de óxido sólido.

Ânodo - O ânodo de uma SOFC consiste de uma cerâmica porosa em contato com o gás combustível e o eletrólito [12]. Esse eletrodo é exposto a atmosferas redutoras (CO , CO_2 , H_2 e CH_4) além de materiais particulados e traços de hidrocarbonetos e compostos de enxofre [13]. O material a ser usado como ânodo deve possuir nas condições de operação da SOFC boa estabilidade química e física, compatibilidade química e estrutural com o eletrólito e o interconector, alta condutividade iônica e eletrônica, e atividade catalítica para oxidação do combustível [14-15]. Além dessas características, o material deve apresentar alta atividade catalítica para reforma interna de metano ou hidrocarbonetos sem deposição de carbono. Os compósitos metalo-cerâmicos (cermeto) contendo zircônia cúbica estabilizada com ítria (YSZ) e níquel, no qual a fase metálica age como condutor eletrônico e catalisador, são os materiais que cumprem a maior parte dos requisitos necessários para um ânodo, e são os mais usados atualmente [16-27]. A morfologia do cermeto (tamanho de partícula e distribuição de fases, elevada área de superfície, conectividade das partículas de níquel, porosidade e contorno de fase tripla) é um parâmetro crítico que determina a eficiência e a estabilidade de um ânodo numa SOFC em condições de operação [28]. As maiores causas da degradação do ânodo são atribuídas à

aglomeração de partículas de níquel a temperaturas elevadas e também à deposição de carbono no caso de reforma interna de metano, quando não há concentração suficiente de vapor [29]. Nesse trabalho será focalizado o desenvolvimento de materiais cerâmicos para SOFC suportada no ânodo. Os pós para obtenção do ânodo foram preparados por meio dos métodos dos precursores poliméricos e da dispersão cerâmica no gel de poliacrilamida. Os pós calcinados a 500 °C por 4 h e os corpos de prova sinterizados a 1300 °C por 1 h foram analisados por difração de raios X para confirmação da fase de interesse.

Cátodo - O cátodo de uma SOFC é a interface entre o ar (ou oxigênio) e o eletrólito, sendo suas principais funções catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução [12]. Os materiais com estrutura perovskita do tipo manganitas ($\text{Ln}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La-Yb}$ ou Y ; $\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$) e seus derivados possuem alta condutividade eletrônica, substancial atividade catalítica em relação à redução do oxigênio acima de 700-800 °C, e moderado coeficiente de expansão térmica (CET), compatíveis com os eletrólitos sólidos comumente usados, tal como zircônia cúbica estabilizada com ítria [16-20, 30, 31]. A condutividade das manganitas de lantânio é menor do que a dos compostos La_2NiO_4 e La_2CuO_4 , mas estes materiais são desvantajosos devido ao coeficiente de expansão térmica e/ou limitada estabilidade termodinâmica mesmo em condições oxidantes. As manganitas de estrôncio e lantânio (LSM) e compósitos baseados neste material são ainda considerados como estado da arte para aplicação como ânodo em SOFC operando a 800-1000 °C [17-20, 32, 33]. Neste trabalho, pós de LSM foram preparados por meio do método dos precursores poliméricos e analisados por difração de raios X para confirmação da fase de interesse.

Eletrólito - Eletrólitos sólidos são compostos nos quais ocorre condução iônica em uma ampla faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os compõem. A condutividade elétrica de eletrólitos sólidos em SOFC deve ser predominantemente iônica, o portador de carga sendo um íon associado com o oxidante ou com o combustível. Portanto, a escolha se reduz geralmente a eletrólitos sólidos condutores de O^{2-} ou H^+ [12].

No caso dos eletrólitos condutores de O^{2-} , a zircônia cúbica estabilizada com ítria (YSZ, yttria stabilized zirconia) é o composto mais empregado em SOFC devido sua

particular combinação de propriedades, como elevada estabilidade química e térmica, e por ser condutor puramente iônico em uma ampla faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio [34]. A incorporação de ítria na rede cristalina da zircônia resulta na substituição de Y^{3+} por Zr^{4+} na subrede catiônica com concomitante formação de vacâncias de oxigênio para compensação de carga [18]. A reação de formação de defeitos no sistema $ZrO_2:Y_2O_3$ pode ser feita com a notação de Kroger e Vink:

Devido às forças atrativas coulombianas e elásticas entre Y'_{Zr} e $V_o^{\bullet\bullet}$, pode-se prever a existência de dois tipos de defeitos associados:

Em baixas temperaturas a associação de defeitos é quase completa enquanto que a altas temperaturas os complexos se dissociam em Y'_{Zr} e $V_o^{\bullet\bullet}$. A condutividade σ pode ser expressa por meio da equação

$$\sigma = e\mu [V_o^{\bullet\bullet}]$$

na qual μ é a mobilidade iônica, $[V_o^{\bullet\bullet}]$ a concentração de vacâncias de oxigênio e e a carga elétrica efetiva. A condutividade iônica em $ZrO_2:M_2O_3$ (M: cátion aliovalente) depende da concentração de defeitos e do raio iônico do íon aliovalente. A condutividade máxima é encontrada para o Sc^{3+} , que tem o raio iônico mais próximo do íon hospedeiro Zr^{4+} . A zircônia cúbica estabilizada com 8 mol% de ítria (8YSZ) tem condutividade elétrica de $\sim 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ a 1000°C , enquanto que a zircônia cúbica estabilizada com 10 mol% de escândia (10ScSZ) possui condutividade elétrica de $\sim 0,3 \text{ S.cm}^{-1}$ na mesma temperatura [18, 35]. O eletrólito de ScSZ ainda não é usado em SOFC devido seu envelhecimento (mudança de fase) a altas temperaturas, que reduz sua estabilidade, e também devido ao

atual alto custo da escândia. Como a abundância natural da escândia é próxima à da lantânia, seu custo seria drasticamente reduzido se este material fosse produzido em larga escala [18].

Os eletrólitos condutores de íons H^+ são também importantes para a tecnologia e a economia energética. Devido suas características, acredita-se que esses eletrólitos cerâmicos sejam direcionados em aplicações de engenharia para separação e geração de hidrogênio [36]. Podem-se citar como exemplo de condutores protônicos diversos materiais cerâmicos com estrutura cristalina do tipo perovskita, tais como $BaCe_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$ e $BaCe_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$, $Me=Y, Gd$. Essas cerâmicas exibem comportamento semicondutor do tipo p a altas pressões parciais de oxigênio e a condução protônica ocorre em atmosfera de hidrogênio devido a buracos (h^*) inicialmente presentes na estrutura cristalina [12].

1. 2 - Técnicas de preparação de pós (Síntese)

Muitos dos pós à base de zircônia sem aditivos de sinterização exigem geralmente altas temperaturas ($\sim 1400^\circ C$) para formar corpos sinterizados e densos [37]. As altas temperaturas causam vários problemas como custo energético, degradação da qualidade do material, crescimento excessivo de grãos e reação dos materiais à base de zircônia com outros componentes. Portanto, é de grande importância prática reduzir a temperatura de sinterização de materiais à base de zircônia para reduzir o custo energético, melhorar as propriedades mecânicas e elétricas e facilitar a co-queima dos eletrólitos à base de zircônia com os outros componentes da SOFC. Além disto, baixas temperaturas de processamento podem reduzir o crescimento de grãos, resultando em materiais nanocristalinos com efeitos benéficos na melhora das propriedades elétricas dos eletrólitos sólidos [38].

Várias rotas têm sido exploradas para desenvolver eletrólitos de zircônia estabilizada com alto desempenho para o emprego em SOFC com alta eficiência de conversão de energia e prolongado tempo de vida. Portanto, pesquisas fundamentais e ciência aplicada têm envolvido esforços para desenvolver novos procedimentos que obtenham materiais com propriedades particulares. O método mais comum é reação no estado sólido ou mistura de óxidos. Esta rota envolve a mistura mecânica de óxidos,

carbonatos ou nitratos, e repetidas moagens e ciclos de aquecimento para completa reação entre todos os reagentes. Como consequência, pode ocorrer um crescimento cristalino não controlado, apesar de esta rota produzir grãos grandes (1-10 μm), que pode induzir não uniformidade química e de tamanho de grãos [39].

A obtenção de materiais cerâmicos por meio de síntese química pode resultar em muitas vantagens para fabricação de componentes para SOFC devido a mistura dos reagentes ocorrer em escala molecular na solução, resultando num produto com alta homogeneidade. Os pós dos óxidos resultantes têm elevada área de superfície específica e, conseqüentemente, alta reatividade, que diminui a temperatura final de tratamento e o tempo de síntese.

Há diferentes rotas químicas para produzir pós cerâmicos de ScSZ, que são resumidas a seguir.

Co-precipitação convencional – A co-precipitação consiste na precipitação simultânea na forma de hidróxido ou sal dos cátions em solução. Nesta técnica é necessário que todos os compostos sejam solúveis em água e que não ocorra interferência na solubilidade das espécies presentes quando as soluções são misturadas. A co-precipitação pode ocorrer pela mudança de pH, do meio solvente ou pela adição de um ânion formador de sal insolúvel. No caso de soluções com múltiplos componentes, a precipitação dos cátions depende das condições desta rota e da concentração da solução. Portanto, o precursor de óxidos complexos obtido por co-precipitação pode ter a estequiometria e a homogeneidade comprometidas. Para uma precipitação completa é necessário que a concentração de ânions em solução exceda o produto de solubilidade de todos os sais formados, garantindo a super saturação para todos os cátions do meio [40-42].

Sol-gel – A técnica sol-gel tem sido amplamente usada na síntese de óxidos metálicos simples ou complexos. As reações ocorrem em solução e envolvem a conversão de um precursor molecular para uma rede de óxidos através da formação de polímeros inorgânicos. Esta rota envolve a adição de um alcóxido metálico como precursor em um álcool (solução - parte da rota), seguida da adição de água para hidrolizar os reagentes. Esta hidrólise inicia a formação de um gel que pode ser desidratado e sinterizado. Quando

o gel é desidratado a altas temperaturas são formadas cerâmicas densas e mesmo amorfas. Desidratando a baixas temperaturas e acima da pressão crítica da água, são produzidos sólidos porosos conhecidos como xerogéis ou aerogéis.

Geralmente o método sol-gel envolve hidroxilação e condensação de precursores moleculares. O precursor pode ser uma solução aquosa de um sal inorgânico ou um composto organometálico. As soluções aquosas dos metais de transição podem envolver inúmeras espécies moleculares cuja complexidade é afetada pelo estado de oxidação, pH e concentração. O controle da heterogeneidade, microestrutura, diminuição da temperatura de sinterização, porosidade e cristalinidade são alguns aspectos positivos da técnica. O custo, a toxicidade dos reagentes, resíduos de carbono, crescimento anormal de grãos, real necessidade da rota sol-gel, são aspectos discutíveis da técnica [43, 44].

Síntese hidrotermal - Muitos óxidos metálicos e outros compostos praticamente insolúveis em água apresentam uma apreciável solubilidade quando se elevam ambos, temperatura e pressão, acima de 100 °C e 1 atm, respectivamente. As temperaturas típicas utilizadas variam de 100 °C até 400 °C e o intervalo de pressão da atmosférica até 15 MPa. O crescimento hidrotermal, que consiste na formação de partículas de óxidos, pode ser considerado como um caso especial de síntese química por transporte de vapor.

A maioria das etapas empregadas em técnicas sol-gel e co-precipitação também podem ser empregadas em síntese hidrotérmica. A grande diferença entre a rota hidrotérmica e outras técnicas de preparação de pós é esta técnica não necessitar de calcinação a altas temperaturas. Desta forma, não é necessária a moagem posterior, muitas vezes requerida em pós obtidos por meio de calcinação. Controlando as reações envolvidas na síntese hidrotérmica é possível produzir pós cristalinos com controle em estequiometria, tamanho de partículas e, em muitos casos, controle na forma de partículas. Os pós produzidos por síntese hidrotérmica são geralmente muito reativos para sinterização.

Outras vantagens da técnica são o uso de matérias-primas de baixo custo e a eliminação de impurezas e defeitos estruturais associados com a moagem. Entretanto, a técnica limita-se à produção de óxidos sob as condições hidrotérmicas [39, 40, 43].

Reação de combustão – A síntese por meio da reação de combustão se baseia em conceitos termodinâmicos de explosivos e propelentes [45]. A cinética da reação de combustão para formar o pó cerâmico é rápida e exotérmica. A combustão da solução inicial com uréia ou glicina geralmente ocorre com uma alto-propagação e uma reação exotérmica não explosiva. A grande quantidade de gases formados pode resultar na formação de chamas e pode alcançar temperaturas superiores a 1000 °C [46]. Além disso, a técnica de combustão tem outras características como simplicidade (não necessita de outras etapas de preparação), custo relativamente baixo, permite a obtenção de pós com tamanho de partícula nanométrico, e normalmente produz materiais com estruturas e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água [47, 48].

Precursores poliméricos – A técnica dos precursores poliméricos (técnica Pechini) é uma rota simples de preparação de pós baseada na capacidade que certos ácidos alfa-hidroxicarboxílicos possuem para formar quelatos ácidos polibásicos com um grande número de cátions. Os cátions podem estar na forma de nitratos, oxalatos, acetatos, hidróxidos, que são adicionados à solução aquosa concentrada do ácido. Depois da formação do quelato entre o cátion e o agente complexante, a poliesterificação de um excesso do ácido hidroxicarboxílico com etileno glicol ocorre em torno de 130 –140 °C e a solução transforma-se numa resina viscosa que impede a segregação dos cátions durante a decomposição térmica [49, 50]. A oxidação ocorre simultaneamente à saída da matéria orgânica gerando uma fase cristalina com homogeneidade química e estrutural na faixa de 300 a 400 °C. Um dos fatos positivos da utilização do método dos precursores poliméricos é a obtenção de um pó muito reativo para a sinterização. As desvantagens da técnica dos precursores poliméricos são a perda de grande quantidade de massa e as formações de resíduos de carbono e fortes aglomerados durante a calcinação. A decomposição do material orgânico durante a calcinação fornece energia adicional de combustão produzindo aglomerados parcialmente sinterizados [51].

Poliacrilamida – Neste estudo, pós de zircônia estabilizada com escândia (ScSZ) e pós de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) com quantidades nominais de escândia ou ítria entre 8 mol% e 12 mol% foram preparados usando uma rota química diferente que

procede por meio de uma reação em cadeia (polimerização), a qual envolve a combinação de um iniciador com acrilamida e bis acrilamida (agente reticulante) para formar um gel que consiste de longas cadeias poliméricas que formam uma rede tridimensional preenchida com a solução de cátions [39, 52].

A reação inicia-se pela decomposição do iniciador em radicais livres primários, que combinam com as moléculas dos monômeros (acrilamida) produzindo radicais livres de monômeros. Os radicais livres de monômeros se combinam com outros monômeros, resultando em um radical livre de cadeia, conforme ilustrado na Equação 1 [44, 53, 54].

Essa reação procede continuamente e as moléculas de acrilamida (AAM) polimerizam na forma de cadeias. A ligação entre as cadeias poliméricas (rede) é formada através de reações de condensação entre os grupos amida para formar grupos imidas que unem as cadeias paralelas (Equação 2) ou por meio de pontes formadas por meio de reações (Equação 3) entre as cadeias poliméricas e as moléculas de N,N'-metilenobisacrilamida (Bis-AAM). A Bis-AAM também tem a função de garantir a completa reação entre os monômeros.

(1)

(2)

(3)

O processo sol-gel da acrilamida proposto neste trabalho é fácil, rápido, reprodutível e aplicável à produção de óxidos em larga escala. O método da poli(acrilamida) foi proposto anteriormente para sintetizar pós finos de $2\text{SiO}_2\text{-3Al}_2\text{O}_3$ (mulita), LaAlO_3 [55],

Y-123 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) [55, 56], $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ [57], $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ [58], BaZrO_3 [59] e $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ [60].

1. 3 - Densificação e espectroscopia de impedância

O processo de densificação de compactos de pós de materiais mono/policristalinos pode ser hipotetizado em modelos de esferas em contato, com base em conceitos geométricos, cinéticos e termodinâmicos [61-63]. Esse processo é dividido basicamente em três etapas: sinterização, crescimento e eliminação de poros [64]. As duas primeiras etapas são ocasionadas pela diferença de energia livre entre partículas, resultando no transporte de massa (ambos via difusão por meio de superfície ou evaporação/condensação) que é proporcional à diferença de potencial químico das superfícies em contato. No caso da primeira etapa de densificação ocorre o fenômeno de sinterização, no qual a massa é transportada para formar um “pescoço” na região de contato inter-partículas. Durante a sinterização se observa retração do material devido ao transporte de massa fluir dos centros das partículas para a região de “pescoço”. Esse fenômeno cessa quando a diminuição de energia de superfície externa é menor que o aumento da energia livre devido ao aumento da área de superfície do contorno de grão. Embora haja um término no crescimento de partícula/grão, a força que governa o transporte de massa ainda existe devido a diferença de tamanho das duas partículas/grãos. Esse processo resulta no transporte de massa por meio de difusão de superfície (ou evaporação-condensação), fazendo com que o menor grão/partícula “doe” sua massa para o maior grão/partícula, reduzindo a superfície em proporção de volume, e assim, a energia livre do sistema. Na última etapa, os poros isolados, condição satisfatória para densidades relativas $> 0,9$, irão retrair e desaparecer por meio do transporte de massa através dos contornos de grão. Portanto, quando maior o número de contornos de grão interceptando os poros, mais rápido será o fluxo de massa para os poros e assim mais rapidamente estes desaparecerão. Estes modelos são geralmente usados para explicar o processo de densificação de compactos de pós [65]. Algumas conclusões baseadas nestas teorias não estão completamente em acordo com a parte experimental. Por exemplo, a teoria sugere que a cinética de densificação deve aumentar com a

diminuição do tamanho de partícula. No entanto, verifica-se que alguns pós de diferentes materiais com tamanho de partículas nanométricas são difíceis de densificar. Este tipo de resultado pode ser explicado em parte com base na baixa sinterabilidade devido aos aglomerados de partículas que resultam de pós obtidos por meio de rotas sintéticas e também que o arranjo/acomodação de partículas/aglomerados tem uma grande influência na densificação. Além disto, superfícies reais podem conter água adsorvida e/ou impurezas segregadas resultantes da síntese de precursores orgânicos. Em consequência, as superfícies com diferentes composições químicas apresentam comportamento de sinterização anômalo. Por exemplo, as diferenças no comportamento de sinterização e das temperaturas de transição de fase entre as γ -aluminas dopadas com zircônia ou magnésia e alumina pura são atribuídas às diferentes energias de superfície entre superfícies hidratadas e anidras [66].

Do ponto de vista microestrutural, os fenômenos de densificação dos compactos dos pós de zirconia cúbica com diferentes superfícies químicas podem ser estudados por meio da técnica de espectroscopia de impedância. A condutividade dos contornos de grão durante o processo de densificação pode variar em função dos fatores de bloqueio que em parte são atribuídos aos grupos químicos presentes na superfície dos pós. Portanto, compactos de pós de YSZ ou ScSZ podem apresentar comportamento de condução elétrica diferente durante a sinterização devido as barreiras de potencial atribuídas a diferentes grupos na superfície. Além disto, a eliminação dos grupos químicos (tais como carbonato e hidroxila) na superfície dos pós compactados contribui para formação de poros devido a liberação de vapores/gases e consequente aumento da resistividade elétrica.

Neste trabalho de pesquisa foi usada a técnica de espectroscopia de impedância para estudar a evolução de densificação durante o tratamento térmico dos compactos de pós de YSZ e ScSZ, denominada “Z in situ”. Após esse estudo de densificação os corpos cerâmicos foram submetidos em sequência à análise tradicional de espectroscopia de impedância para a separação das contribuições da resistividade elétrica referentes ao grão e contorno de grão. Como foi mencionado anteriormente, a densificação de um material depende muito do arranjo/acomodação das partículas/aglomerados iniciais. Portanto, os pós de YSZ e ScSZ foram moídos em moinho tipo atritor e a distribuição do

tamanho de aglomerados foi avaliada por meio da técnica de espalhamento laser durante a evolução do processo de moagem.

Espectroscopia de impedância - A técnica de espectroscopia de impedância consiste em aplicar um sinal alternado de baixa amplitude (para evitar respostas não lineares), e medir a corrente correspondente e determinar a variação da impedância $Z(\omega) = \text{Re}Z + i \text{Im}Z$, com a frequência $f = \omega/2\pi$ [67]. No plano complexo $\text{Im} Z = f(\text{Re}Z)$ a extremidade do vetor impedância descreve a curva característica do sistema estudado em função da frequência, que consiste no diagrama de impedância. O diagrama de impedância de um monocristal dielétrico é um semicírculo no primeiro quadrante, e corresponde a um circuito equivalente constituído de uma resistência em paralelo com uma capacitância. Para um dielétrico policristalino, dois são os semicírculos, correspondentes aos grãos (g) e aos contornos de grão (cg). Na representação em admitância $Y(\omega) = 1/Z(\omega)$, os diâmetros dos semicírculos representam as condutâncias Σ e a resposta dos contornos de grão é caracterizada por uma condutância de bloqueio Σ_{cg} . O termo capacitivo C_{cg} associado a este bloqueio é obtido na relação $(2\pi C_{cg} f_{0cg} / \Sigma_{cg}) = 1$, na qual f_{0cg} é a frequência no apex do semicírculo. As medidas ac podem também ser analisadas em planos complexos de admitância $Y(\omega) = \text{Re}Y + i \text{Im}Y = 1/Z(\omega)$ e de módulo $M(\omega) = \text{Re}M + i \text{Im}M = i \omega C Z(\omega)$, sendo C a capacitância da célula vazia [67]. Três parâmetros adimensionais, α_R , α_f e α_C podem ser determinados a partir do diagrama de impedância [68]: $\alpha_R = \Sigma_{cg} / \Sigma_g$, que na representação em impedância é dado por $\alpha_R = R_{cg} / (R_g + R_{cg})$. Este parâmetro é independente do fator geométrico $k = l/S$ (l =espessura e S a área seccional da amostra). O segundo parâmetro adimensional é o fator de frequência $\alpha_f = f_{0cg} / f_{0g}$, f_{0cg} e f_{0g} são as frequências no apex dos semicírculos devidos aos contornos de grão e ao grão, respectivamente. Maior a área de bloqueio aos portadores de carga, maior é o valor da resistividade intergranular, sendo o fator de bloqueio, portanto, proporcional à área das superfícies internas e, em particular, à área dos contornos de grão. O fator de bloqueio é, então, proporcional à área intergranular. Como o fator de frequência α_f é proporcional a distância intergranular [68], o produto $\alpha_f \times \alpha_R$ é proporcional ao volume intergranular. Assim, a evolução do processo de sinterização pode ser seguida por meio da determinação deste produto que, em primeira aproximação, corresponde à eliminação de

poros [69] e conseqüente aumento da densidade. O terceiro parâmetro adimensional, α_C , determinado pelo quociente entre as capacitâncias do grão e dos contornos de grão, permite a determinação da relação entre o volume de poros (distância média intergranular x área média intergranular) e o volume de grãos (L^3 , sendo L o tamanho médio de grãos) [70]. Neste caso, a técnica de espectroscopia de impedância complementa a de dilatométrica e de microscopia eletrônica de varredura (ou de microscopia de força atômica [71]), permitindo contribuir para o estudo da relação microestrutura-propriedades.

A Figura 1 mostra um diagrama de impedância $[-Z''(\omega) \times Z'(\omega)]$ típico de um eletrólito sólido cerâmico na região de condução eletrolítica, com os principais parâmetros: R - resistência elétrica, C - capacitância, $\omega = 2 \pi f$ (f - frequência), β - ângulo de descentralização, g - grãos e cg - contornos de grão. Valores típicos de capacitância específica que ocorrem em eletrólitos sólidos cerâmicos são anotados.

- Altas frequências (f: 10^4 - 10^6 Hz, C: 10^{-12} - 10^{-10} F/cm)

→ propriedades do grão

- Baixas frequências (f: 10^2 - 10^4 Hz, C: 10^{-9} - 10^{-7} F/cm)

→ propriedades de contornos de grão

Fig. 1. Esquema de um diagrama de impedância de uma cerâmica policristalina, onde ω é a frequência angular, R é a resistência e β é o ângulo de descentralização.

1. 4 - Calorimetria de dissolução a alta temperatura e de adsorção de água

A calorimetria de reação a alta temperatura refere-se a medida de energia envolvida em reações químicas acima de 400 °C. Por meio desta técnica pode-se obter diretamente dados de interesse de reações como por exemplo da fusão de um silicato, da oxidação do óxido de mangânes, da desidratação de uma zeólita, ou pode fornecer valores necessários para obter a entalpia de formação de um composto por meio de um ciclo termodinâmico [72, 73]. No entanto, as reações a altas temperaturas possuem uma contribuição energética da água de superfície e este valor precisa ser subtraído do valor total envolvido no processo térmico. Para isto, usa-se a calorimetria de adsorção de água que refere-se a medida da energia envolvida no processo de adsorção de água na superfície dos materiais [74].

Os calorímetros usados neste trabalho para os estudos de reações são do tipo isoperibol e a diferença entre estes está na temperatura de operação. O calorímetro de dissolução a alta temperatura opera a 702 °C e o de adsorção de água a 25 °C. O sistema de medida no calorímetro do tipo isoperibol é acoplado via caminhos definidos de condução de energia (calor) com os arredores os quais tem temperatura constante e excelente condutividade térmica. Neste calorímetro todo processo pode, com uma certa aproximação, ser reduzido a troca de energia entre o sistema a ser investigado e o reservatório de energia de capacidade infinita [75].

2 - OBJETIVOS

Objetivo geral

Elaborar o processo de síntese de $\text{ZrO}_2\text{:Sc}_2\text{O}_3$ por meio do método da poliacrilamida. Analisar o comportamento elétrico de compactos sinterizados desse material e comparar com o comportamento desse material obtido por outros métodos e com $\text{ZrO}_2\text{:8 mol\% Y}_2\text{O}_3$.

Objetivos específicos

Estabelecer o roteiro de síntese de pós de $\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($\text{M} = \text{Y}$ e Sc) pelo método da poliacrilamida.

Sintetizar os pós de $\text{NiO: Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($\text{M} = \text{Y}$ e Sc) como ânodo e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ como cátodo de uma célula a combustível de óxido sólido.

Caracterizar os pós a base de zircônia por meio de difração de raios X, termoanálise, espectroscopia vibracional no infravermelho, análise de distribuição de aglomerados por espalhamento laser,

Comparar os resultados de caracterização dos pós obtidos por meio das duas técnicas.

Determinar a entalpia de adsorção de água nos pós de $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ com 8 mol% e 12 mol% de ítria.

Determinar a entalpia de superfície de $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ com 8 mol% e 12 mol% de ítria.

Analisar, por meio da técnica de espectroscopia de impedância, a densificação de eletrólitos sólidos.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais e as técnicas de caracterização para a preparação dos eletrólitos sólidos à base de óxido de zircônio.

3. 1 - Método dos precursores poliméricos

O procedimento baseia-se na capacidade que alguns ácidos orgânicos α - hidrocarboxílicos possuem para formação de quelatos com vários cátions. Quando misturados a um poliálcool, sob aquecimento (90 °C) e agitação, tem-se reação de condensação entre o álcool e o quelato, formando um éster. A estabilidade do complexo citrato-íon metálico é grande devido à forte interação eletrostática que envolve duas carboxilas, uma hidroxila e o íon metálico.

Como o complexo citrato-íon metálico possui excesso de álcool e de ácido orgânico, com o aumento da temperatura de 90 °C para 120-140 °C ocorre poliesterificação. O pó cerâmico geralmente é obtido pela decomposição da resina polimérica em temperaturas superiores a 350 °C.

3. 1. 1 - Preparação das soluções precursoras

São descritos os procedimentos para preparação e padronização das soluções precursoras.

A relação molar utilizada para a preparação das soluções precursoras foi 1 de metal, 4 de ácido cítrico e 16 de etilenoglicol. Os reagentes $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SrCO_3 , $\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Sc_2O_3 e Y_2O_3 foram dissolvidos individualmente em soluções de ácido nítrico sob agitação e aquecimento (100 °C). Após a dissolução, os cátions foram complexados pela adição de ácido cítrico e o pH ajustado em torno de 3-5 para garantir total dissolução e complexação das espécies, resultando numa solução com aspecto límpido. Posteriormente adicionou-se etilenoglicol aos poucos, sob agitação, e elevou-se a temperatura até 90 °C, e depois a 120 °C para promover a poliesterificação e, conseqüentemente, aumento da viscosidade, resultando numa solução

límpida. Não se utiliza análise gravimétrica para determinar as concentrações de espécies químicas em soluções aquosas, mas admitindo lenta taxa de evaporação da solução polimérica como uma variável desprezível em relação à incerteza no valor do resultado obtido, pode-se empregar esse método para determinar concentrações de espécies em resinas poliméricas de alta viscosidade. Para isto, 2 g de solução de cada espécie química foram colocadas em cadinho de alumina previamente seco e pesado, e evaporada em chapa de aquecimento; estas análises foram feitas em triplicata. Os cadinhos, contendo o material já seco aquecidos a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h para formar os óxidos de interesse (ZrO_2 , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Mn_3O_4 , SrO , NiO e La_2O_3). Após a calcinação, pesaram-se os cadinhos contendo o resíduo e calculou-se a concentração dos metais presentes em gramas de metal por grama de solução (título). Os óxidos formados foram analisados por difração de raios X.

Para preparar as soluções precursoras que serão utilizadas para obtenção dos eletrólitos sólidos, pesaram-se as soluções de zircônio, escândio e de ítrio previamente padronizadas, sendo obedecidas as seguintes relações estequiométricas $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$, $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{2-x/2}$, $0,15 \leq x \leq 0,21$. Posteriormente as soluções foram misturadas e homogeneizadas. Para obtenção do ânodo, pesaram-se as soluções de zircônio, ítrio e de níquel previamente padronizadas, obedecendo a relação estequiométrica $(\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,93})_{0,62}(\text{NiO})_{0,38}$, que corresponde à relação 50%YSZ:50%NiO (m/m) e em seguida essas soluções foram misturadas e homogeneizadas. Para o cátodo, adotou-se o mesmo procedimento experimental anterior para obter a solução precursora de composição nominal $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$. A descrição experimental das etapas de preparação das soluções precursoras para obtenção do ânodo, do cátodo e do eletrólito por meio do método dos precursores poliméricos (PP) foi resumida na forma de fluxograma, Figura 2.

Fig. 2. Fluxograma das etapas experimentais para obtenção das soluções precursoras para a preparação de eletrólitos sólidos, ânodo e cátodo.

3. 2 - Método da poliacrilamida

O método da poliacrilamida procede por meio de uma reação de polimerização na qual ocorre a combinação de um iniciador radicalar (persulfato de amônio) com a acrilamida (monômero) e bisacrilamida (agente reticulante) para formar um gel que consiste de grandes cadeias poliméricas que configuram uma rede tridimensional preenchida com a solução dos citratos de cátions. O pó cerâmico é obtido por meio da decomposição térmica do gel polimérico.

3. 2. 1 - Obtenção dos géis precursores

Os pós de Zr(OH)_4 , Sc_2O_3 e Y_2O_3 foram dissolvidos individualmente em solução de ácido nítrico sob agitação e aquecimento ($100\text{ }^\circ\text{C}$). Após a dissolução, os cátions (M^{x+}) foram complexados pela adição de ácido cítrico (AC) na proporção 1:1,2 ($\text{M}^{x+}:\text{AC}$) e o pH ajustado em torno de 3-5 para garantir total dissolução das espécies e complexação, resultando numa solução com aspecto límpido. Posteriormente, as soluções estoque dos citratos metálicos empregadas no método da poliacrilamida foram padronizadas usando o mesmo procedimento anterior adotado no método dos precursores poliméricos. Após padronização das soluções, estas foram misturadas e homogeneizadas adotando-se o mesmo procedimento do método dos precursores poliméricos a fim de obter as soluções precursoras contendo os cátions com as relações estequiométricas de $(\text{Zr}^{4+})_{1-x}(\text{Y}^{3+})_x$, $(\text{Zr}^{4+})_{1-x}(\text{Sc}^{3+})_x$, $0,15 \leq x \leq 0,21$.

Para obter os géis a partir das soluções precursoras, foram dissolvidos 5 g do monômero de acrilamida (AAM, 70 mmol) e 0,26 g do agente reticulante N,N'-metilenobisacrilamida (Bis-AAM, 1,7 mmol) em 100 mL de solução precursora sob agitação e aquecimento ($65\text{ }^\circ\text{C}$). Posteriormente, foi adicionado 0,04 g (0,18 mmol) do iniciador persulfato de amônio à solução e a polimerização ocorreu rapidamente ($\sim 2\text{ min}$) e obteve-se um gel polimérico, Figura 3, sem qualquer precipitação. A descrição experimental das etapas de preparação dos géis precursores de ScSZ e YSZ por meio do método da poliacrilamida foi resumida na forma de fluxograma, Figura 4.

Fig. 3. Fotografia do gel obtido pelo método da poliacrilamida. O detalhe em branco é uma barra magnética que ficou retida durante a reação de polimerização.

Fig. 4. Fluxograma das etapas experimentais para obtenção dos géis precursores para a preparação de ScSZ e YSZ.

3. 3 - Método da precipitação simultânea de cátions seguida de digestão

Esse método consiste na precipitação de cátions, seguida de digestão dos oxihidróxidos de metal no próprio sobrenadante. Quando os oxihidróxidos são mantidos por um tempo prolongado sob aquecimento ($100^\circ C$) e agitação em solução básica, tem-se eliminação de água dos grupos oxihidróxidos e consequentemente aumento da área de superfície específica por meio de mudança na microestrutura do precipitado.

3. 4 - Precipitação simultânea de cátions seguida de digestão

Para obter a solução contendo os cátions precursores, 3,8 ou 3,7 g (14,0 ou 13,0 mmol) de $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2,4H_2O$ e 0,9 ou 1,4 g (2,4 ou 3,5 mmol) de $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ foram

dissolvidos em 150 mL de água sob agitação. Essa solução foi adicionada a 50 mL de solução 1,00 mol.L⁻¹ de hidrazina monohidratada (N₂H₄.H₂O) e obteve-se um precipitado gelatinoso. O sistema obtido, contendo a solução de hidrazina remanescente e o precipitado gelatinoso, foi mantido a 100 °C sob refluxo durante 100 h. Após refluxo, o precipitado contendo o líquido sobrenadante foi centrifugado a 3060 rpm por 10 min e em seguida disperso em água novamente. O procedimento de dispersão e centrifugação foi repetido até se observar pH em torno de 7-8 para o líquido sobrenadante que foi testado com papel indicador. Após centrifugação, o precipitado foi seco em estufa sob vácuo a 50 °C por 4 h e a 200 °C por mais 4 h. Após cada etapa de secagem o precipitado foi triturado em almofariz de alumina. Para efeito de comparação, preparou-se o oxihidróxido de ítrio e zircônio sem o procedimento de digestão. A descrição experimental das etapas de preparação do oxihidróxido de ítrio e zircônio por meio do método de precipitação de cátions seguido de digestão foi resumida na forma de fluxograma, Figura 5.

Fig. 5. Fluxograma das etapas experimentais para obtenção do precipitado para a preparação de YSZ.

3. 5 - Análise térmica dos precursores

Foram feitos estudos de termogravimetria (TG) e termometria diferencial (TD) nos géis e nas soluções obtidos por meio dos métodos da poliacrilamida e dos precursores poliméricos contendo os cátions com as relações estequiométricas de $(Zr^{4+})_{1-x}(Y^{3+})_x$, $(Zr^{4+})_{1-x}(Sc^{3+})_x$, $0,15 \leq x \leq 0,21$. As medidas foram feitas em equipamento de análise térmica simultânea Setaram modelo Labsys com taxa de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ entre $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, com injeção de ar sintético ($1,5\text{ L}.\text{h}^{-1}$), usando alumina como referência.

Os pós obtidos por meio de precipitação simultânea de cátions foram analisados por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor (fc-CED) acoplados a um espectrômetro no infravermelho para avaliação dos gases eluídos. A calibração da temperatura foi feita com metais com pontos de fusão padrão (Al, Au, Bi, In e Zn) em cadinho de alumina com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ entre $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$, com injeção de argônio ($2,4\text{ L}.\text{h}^{-1}$). O fator de calibração ou sensibilidade foi obtido por meio da capacidade calorífica de cristal de safira, sendo que cada calibração individual para os experimentos foi feita em cadinho de platina com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ entre $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, com injeção de oxigênio ($2,4\text{ L}.\text{h}^{-1}$). Para procedimento de análise, aproximadamente 30 mg de amostra foi pesada, em seguida compactada em forma de cilindro com molde de tungstênio e inserida em cadinho de platina. As análises foram feitas nas mesmas condições experimentais das calibrações.

3. 6 - Obtenção dos pós nanocristalinos de ScSZ e YSZ

Método dos precursores poliméricos - Após o estudo das transformações envolvidas no tratamento térmico (análise térmica), as soluções precursoras contendo os cátions com as relações estequiométricas de $(Zr^{4+})_{1-x}(Y^{3+})_x$, $(Zr^{4+})_{1-x}(Sc^{3+})_x$, $0,15 \leq x \leq 0,21$, foram concentradas em chapa de aquecimento a aproximadamente $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob agitação a fim de obter a resina de alta viscosidade. Posteriormente foram aquecidas a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h e em seguida a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h com taxa de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ a fim de eliminar parcialmente os compostos orgânicos. Os pós resultantes foram triturados em almofariz de ágata (Figura 6) e calcinados entre $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4h ao ar. Posteriormente, os pós

calcinados a 650 °C foram compactados em forma de cilindros (8 mm de diâmetro e 4 mm de espessura), uniaxialmente (100 MPa por 0,2 min) e isostaticamente (200 MPa por 1 min) e sinterizados a 1600 °C durante 1 h ao ar com taxa de aquecimento 5 °C.min⁻¹. Em outra parte do trabalho, os pós de YSZ foram prensados uniaxialmente e sinterizados a 1500 °C por 48 h ao ar para posteriormente serem analisados por calorimetria de dissolução a alta temperatura para obtenção da entalpia de dissolução (ΔH_{ds}). A descrição experimental das etapas de preparação e as técnicas de caracterização dos eletrólitos de ScSZ e YSZ preparados por meio do método dos precursores poliméricos (PP) foram resumidas na forma de fluxograma, Figura 7.

Fig. 6. Fotografia do pó de ScSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos e triturado em almofariz de ágata.

Fig. 7. Fluxograma das etapas experimentais para obtenção de ScSZ e YSZ a partir da solução precursora e técnicas de caracterização.

Método da poliacrilamida - Após submetidos à análise térmica, os géis precursores contendo os cátions com as relações estequiométricas $(\text{ZrO}^{2+})_{1-x}(\text{Y}^{3+})_x$, $(\text{ZrO}^{2+})_{1-x}(\text{Sc}^{3+})_x$, $0,15 \leq x \leq 0,21$, foram triturados com uma bagueta em béquer. Em seguida foram aquecidos a 400 °C por 4 h com taxa de aquecimento $10 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ a fim de eliminar parcialmente os compostos orgânicos. Os pós resultantes foram triturados em almofariz de ágata (Figura 8) e calcinados entre 450 °C e 850 °C por 4h ao ar. Posteriormente, os pós calcinados a 650 °C foram compactados em forma de cilindros (8 mm de diâmetro e 4 mm de espessura), uniaxialmente (100 MPa por 0,2 min), isostaticamente (200 MPa por 1 min) e sinterizados a 1600 °C durante 1 h ao ar com taxa de aquecimento $5 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Como descrito anteriormente (método dos precursores poliméricos), parte dos pós de YSZ também foi sinterizada a 1500 °C durante 48 h ao ar com taxa de aquecimento $10 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ para posteriormente serem analisados por calorimetria de dissolução a alta temperatura. A descrição experimental das etapas de

preparação e as técnicas de caracterização dos eletrólitos de ScSZ e YSZ preparados por meio do método da poliacrilamida segue a mesma representação esquemática na forma de fluxograma como no método dos precursores poliméricos, Figura 8.

Fig. 8. Fotografia do pó de ScSZ obtido por meio do método da poliacrilamida e triturado em almofariz de ágata.

Precipitação simultânea de cátions - Após serem analisados por calorimetria exploratória diferencial, os pós de YSZ (8 e 12 mol% Y_2O_3) foram tratados entre 470 °C e 900 °C por 10 min com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹. Posteriormente, os pós calcinados a 650 °C foram compactados em forma de cilindros (15 mm de diâmetro e 4 mm de espessura), uniaxialmente (100 MPa por 0,2 min) e sinterizados a 1500 °C durante 48 h ao ar com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹. A descrição experimental das etapas de preparação e as técnicas de caracterização dos eletrólitos de YSZ preparados por meio do método da precipitação simultânea de cátions pode ser representado na forma de fluxograma, Figura 9.

Fig. 9. Fluxograma das etapas experimentais para obtenção de YSZ a partir do precipitado e técnicas de caracterização.

Pó comercial - O pó de zircônia estabilizada com 8 mol% (T8Y) adquirido da Tosoh (Japão) foi compactado em forma de cilindro (8 mm de diâmetro e 4 mm de espessura) uniaxialmente (100 MPa por 0,2 min) e isostaticamente (200 MPa por 1 min) e sinterizado a 1600 °C durante 1 h ao ar com taxa de aquecimento 5 °C.min⁻¹.

3. 7 - Moagem dos pós de ScSZ em moinho de bolas do tipo atritor

Os pós de 10ScSZ obtidos da solução polimérica e do gel de poliácridamida tratados em forno tipo mufla a 400 °C por 4 h com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹ foram processados em moinho tipo atritor com esferas de zircônia (3YSZ) a 1100 rpm entre 30 min e 120 min em meio viscoso com álcool isopropílico. Após a mistura, separou-se da mesma as esferas de zircônia utilizando-se peneira plástica e reservou-se a dispersão em atmosfera ambiente para evaporação do solvente. Para verificar a consequência da moagem, foram feitas num granulômetro a laser análises de distribuição de tamanho de partículas/aglomerados nos pós a cada intervalo de 30 min. Para isto, cada amostra,

juntamente com o dispersante pirofosfato de sódio, foi introduzida no misturador ultra-sônico do equipamento, que consiste de um recipiente cilíndrico previamente preenchido com água destilada, dotado de pás agitadoras e um gerador de ultra-som de 55 kHz. Após 60 s de agitação, a suspensão foi bombeada para um porta-amostra localizado entre o sistema óptico e o detector. O sinal amplificado foi analisado pelo software que utilizou o modelo físico de Fraunhofer para fornecer o histograma da distribuição de tamanho de partículas ou aglomerados da amostra. Após analisados, os pós obtidos foram triturados em almofariz de ágata e peneirados em malha de abertura 0,062 mm (Tyler # 250). Posteriormente, foram calcinados a 650 °C por 4h ao ar com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹, processados e analisados novamente, seguindo o mesmo procedimento anterior. Os pós foram compactados em forma de cilindros (8 mm de diâmetro e 4 mm de espessura), uniaxialmente (100 MPa por 0,2 min) e isostaticamente (200 MPa por 1 min) e sinterizados a 1600 °C durante 1 h ao ar com taxa de aquecimento 5 °C.min⁻¹. A Figura 10 mostra o fluxograma adotado nesse processo.

Fig. 10. Etapas experimentais para obtenção de 10ScS a partir dos precursores utilizando o moinho tipo atritor e técnicas de caracterização.

3. 8 - Análise dos pós precursores

3. 8. 1 - Difração de raios X em câmara de alta temperatura

A formação das fases cristalinas no pó de 10ScSZ, obtido por meio dos métodos da poliacrilamida e dos precursores poliméricos e calcinados a 400 °C por 4 h, foi analisada por difração de raios X em difratômetro Bruker-AXS modelo D8 Advance com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406$), operando a 40 kV-40 mA com passo em 2θ de 0,07° e tempo por passo de 0,5 s na faixa 20°-40°. As análises foram feitas entre 400 °C e 900 °C em uma câmara com elemento aquecedor de Pt (Anton Paar HTK16) e com um detector sensível à posição (Braun-PSD). Um termopar de Pt-10%RhPt foi usado para medir e controlar a temperatura dentro do desvio de aproximadamente 1 °C. O elemento de Pt é recoberto com ~ 150 mg de pó.

3. 8. 2 - Difração de raios X (DRX)

O teor de fases cristalinas dos pós sintetizados de YSZ em função da temperatura de tratamento foi analisado por difração de raios X no mesmo difratômetro com velocidade de varredura 2 s a cada 0,02° na faixa de 2θ de 20 a 100°. Os parâmetros de rede da zircônia cúbica foram obtidos por meio do método de Rietveld usando o programa JADE 6.1 (MDI).

3. 8. 3 - Fluorescência de raios X

Foram feitas análises quantitativas para determinação de composição dos pós de YSZ por meio de espectrometria de fluorescência de raios X. Primeiramente, prepararam-se cinco padrões dos pós de YSZ por meio de pesagem e homogeneização em almofariz de ágata dos óxidos de ítrio e zircônio. As concentrações aferidas para os padrões contendo quantidades conhecidas de Y_2O_3 e ZrO_2 foram plotadas para fornecer uma “curva de calibração” de concentração em porcentagem de Y_2O_3 versus quantidade em mol de Y_2O_3 . Posteriormente, as amostras dos pós de YSZ foram inseridas em cilindros plásticos com uma das extremidades aberta. Após inserção das amostras as extremidades

abertas dos cilindros foram vedadas com filme plástico. Os cilindros contendo as amostras foram inseridos numa câmara porta-amostra, em forma circular (carrossel) com capacidade de portar oito amostras, de forma que a face com o filme exposta a radiação X. Um tubo cilíndrico sem amostra e vedado com o filme plástico foi utilizado como padrão de interferência (branco). As análises foram feitas ao ar utilizando tubo de Rh com voltagem de 20 kV, corrente de 23 μ A, tempo de análise de 30 s e a radiação emitida da amostra coletada por um diodo de silício acomodado dentro de uma câmara criostática com janela de filme de berílio.

3. 8. 4 - Área de superfície específica

Foram feitas análises para determinação da área de superfície específica dos pós de ScSZ e YSZ por meio do método BET (Brunauer-Emmett-Teller) em equipamento Micromeritics ASAP 2020. Isotermas de 5 pontos com pressão relativa P/P^0 (P^0 = pressão de saturação) entre 0,05 e 0,03 foram medidas por meio de adsorção de nitrogênio a -196 °C. Cada amostra de aproximadamente 1 g foi submetida a secagem a vácuo sob aquecimento de 400 °C no próprio equipamento, antes da análise.

3. 8. 5 - Espectroscopia vibracional no infravermelho por refletância difusa (DRIFT)

Parte dos pós cerâmicos analisados quanto a área de superfície específica foi posteriormente analisada por espectroscopia vibracional por refletância difusa em espectrômetro óptico Nicolet. As amostras foram condicionadas em porta-amostra dentro da câmara de análise operando com radiação infravermelha na região de 500 a 4000 cm^{-1} .

3. 8. 6 - Microscopia eletrônica de varredura

Os pós de 10ScSZ obtidos por meio dos métodos da poliacrilamida e dos precursores poliméricos e calcinados a 650 °C por 4 h foram dispersos em água utilizando banho de ultra-som. As suspensões obtidas foram gotejadas em porta-amostras previamente polidos e secos em estufa a 100 °C. Posteriormente, foi depositada uma fina

camada de ouro nas amostras com um metalizador a vácuo (sputtering). As superfícies das amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura Oxford Leo 4401 para avaliação de morfologia.

3. 8. 7 - Microscopia eletrônica de transmissão

Um filme polimérico foi obtido a partir da deposição de collodium ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$ 98% e $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_{18}$ 2%) em um béquer contendo água e sobre este foram inseridas pequenas lâminas circulares de cobre. Posteriormente, foram submersas lâminas de vidro na água contendo o filme e imediatamente emergidas de forma que a face com o cobre ficasse voltada para baixo.

Alíquotas dos pós de 8YSZ e 10ScSZ obtidos pelos métodos dos precursores poliméricos e da poliacrilamida foram adicionadas em béqueres contendo álcool isopropílico e dispersas em célula de vibração ultra-sônica (potência de 375 W e frequência de 20 Hz). As suspensões obtidas foram gotejadas nos porta-amostras e secas ao ambiente. Para condução do feixe de elétrons foi depositada uma fina camada de carbono nas amostras utilizando um metalizador a vácuo (sputtering). As superfícies das amostras foram observadas em microscópio eletrônico de transmissão (Jeol 200) para avaliação de morfologia.

3. 8. 8 - Calorimetria de dissolução a alta temperatura

Os pós de YSZ (8 e 12 mol% de Y_2O_3) foram analisados por meio de calorimetria de dissolução a alta temperatura usando um calorímetro do tipo Calvet [72, 73]. Esse calorímetro contém duas câmaras idênticas para fazer as medidas calorimétricas, sendo que cada uma é envolvida por 54 termopares (Pt-Pt 13% Rh) conectados em série. Os dois conjuntos dos termopares conectados em série são inversamente unidos e mantidos em um bloco de liga metálica Hastelloy X a temperatura uniforme e constante de 703 °C. A *fem* gerada nos termopares é transmitida a um nanovoltímetro e em seguida analisada por meio de um software que gera uma curva calorimétrica. A energia envolvida no processo de dissolução é proporcional à área do pico calorimétrico e pode ser calculada por meio do

fator de correção, que é determinado por meio de uma calibração usando α -alumina como padrão.

Antes de iniciar os experimentos as amostras foram reservadas na sala calorimétrica mantida a temperatura constante de 24 °C e umidade relativa de 50%. Em seguida, aproximadamente 5 mg de cada amostra foram pesadas com auxílio de uma microbalança, compactada manualmente em molde de tungstênio em forma de cilindro (5 mm de diâmetro e 4 mm de espessura) e inseridas por meio de queda livre em uma das câmaras porta-amostras contendo molibdato de sódio ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$) como solvente. Durante o experimento, oxigênio foi borbulhado no solvente a uma taxa de $3,12 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ para facilitar a dissolução da amostra e manter as condições oxidantes do sistema. O sistema foi também eluído com oxigênio para remover os gases/vapores provenientes da dissolução da amostra.

Fig. 11. Representação esquemática do calorímetro para medida da entalpia de dissolução da amostra.

3. 8. 9 - Calorimetria de adsorção de água

A entalpia de adsorção de água na superfície dos pós de YSZ foi determinada por meio de um sistema constituído de dosímetro volumétrico de vapor de água acoplado a um microcalorímetro do tipo Calvet [74]. Essa técnica possibilita precisamente a dosagem do gás/vapor, a determinação volumétrica da quantidade adsorvida de água e a medida simultânea da entalpia de adsorção deste líquido. Aproximadamente 100 mg de cada amostra foram inseridas em uma das partes de um tubo de sílica em formato de “garfo de duas pontas”. Em seguida esse sistema foi inserido no microcalorímetro Setaram DSC-111, sendo que a parte vazia do tubo foi usada como referência. O procedimento de determinação de entalpia de adsorção de água consiste de três etapas: na primeira etapa a amostra foi desgaseificada a 800 °C por 10 min sob vácuo. A segunda etapa consistiu na medida do volume do tubo porta-amostra com gás hélio e na determinação da sua área de superfície por meio de adsorção de nitrogênio (BET), Micromeritics ASAP 2020. Na etapa final foi medida a entalpia de adsorção de cada dose (entalpia diferencial de adsorção) para os incrementos programados de 2 μmol de água. Os experimentos foram feitos em duplicata nas amostras tratadas a 800 °C por 10 min.

Fig. 12. Representação esquemática dos equipamentos para medida da entalpia de adsorção de água.

3. 9 - Análise dos compactos cilíndricos de pós

3. 9. 1 - Análise dilatométrica

Foram feitos estudos de análise dilatométrica em dilatômetro Netzsch 402E em compactos cilíndricos obtidos dos pós preparados por meio dos métodos da poliacrilamida e dos precursores poliméricos com as composições nominais 10ScSZ e 8YSZ. Para efeito de comparação foi realizada análise dilatométrica no compacto obtido do pó comercial T8Y. As medidas foram feitas com taxa de aquecimento constante de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$, com injeção de ar sintético ($0,06\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$).

3. 9. 2 - Espectroscopia de impedância (EI) durante densificação (Z in situ)

Foram feitas análises de espectroscopia de impedância durante e após a sinterização dos compactos cilíndricos obtidos dos pós preparados por meio dos métodos da poliacrilamida e dos precursores poliméricos com as composições nominais 10ScSZ e 8YSZ. Para efeito de comparação, foi feito o mesmo estudo no compacto obtido do pó comercial T8Y.

As faces circulares paralelas dos cilindros compactados foram recobertas com platina coloidal. A montagem do eletrodo, inserido num forno tubular, foi baseada em um suporte que desliza dentro de um tubo de alumina conforme mostra a Figura 13. As amostras foram inseridas dentro da montagem, sendo que foram utilizados espaçadores de alumina e os contatos feitos com finas folhas de platina ligadas a fios, também de platina, até a extremidade externa do tubo de alumina. Os fios foram conectados ao analisador de impedância HP4192A acoplado a um controlador HP e operado por meio de software desenvolvido no LIESG (Laboratoire d'Ionique et d'Électrochimie des Solides), INPG (Institut National Polytechnique de Grenoble), Saint Martin d'Hères, França. A temperatura foi monitorada inserindo um termopar do tipo S (Pt-Pt 10%Rh) perto da amostra. As medidas elétricas durante e após a sinterização foram feitas entre $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e entre $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. O potencial aplicado foi 200 mV e frequências entre 10 Hz e 10 MHz .

Fig. 13. Representação esquemática da câmara para medidas de impedância (D.Z de Florio, Tese de Doutorado, IPEN-USP, 2003, p.33).

3. 10 - Análise dos sinterizados

3. 10. 1 - Análise por microsonda eletrônica

Foi feita análise química quantitativa por microsonda eletrônica nos corpos cerâmicos de YSZ densificados a 1500 °C por 48 h. A homogeneidade química das amostras foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS, Cameca SX100), por imagem de elétrons retroespalhados e por mapeamento pontual de raios X. Após tratamento térmico, as amostras foram polidas e em seguida nestas foi depositada uma fina camada de carbono por meio de um metalizador a vácuo (sputtering). As superfícies polidas e tratadas com carbono foram posteriormente analisadas no equipamento com espectroscopia de comprimento de onda dispersivo (WDS), tensão de 20 kV, corrente de 10 nA e diâmetro de feixe de 1 μ m.

3. 10. 2 - Difração de raios X (DRX)

A formação das fases cristalinas dos corpos sinterizados de YSZ e ScSZ em função da variação dos parâmetros estudados foi analisada por difração de raios X em difratômetro Bruker-AXS modelo D8 Advance com radiação $\text{CuK}\alpha$ e tempo por passo 1 s a cada $0,05^\circ$ na faixa de 20 a 100° .

3. 10. 3 - Microscopia eletrônica de varredura

Os corpos cerâmicos submetidos a análise por espectroscopia de impedância foram fraturados e fixados na superfície do porta-amostras com tinta de prata. Com a mesma tinta foi feito o contato entre o porta-amostras e a superfície da fratura. Após a secagem foi depositada uma fina camada de ouro nas amostras. As superfícies fraturadas foram posteriormente observadas em microscópio eletrônico de varredura.

3. 10. 4 - Densidade hidrostática (método de Arquimedes)

Os cilindros sinterizados foram imersos em água destilada em ebulição durante 1 h. Após resfriamento foram transferidos para uma balança analítica dotada de um aparato para medidas de massa imersa e massa úmida. Posteriormente foram medidas as massas dos cilindros após a secagem em estufa a 100°C . A densidade aparente do material pode ser obtida por meio da equação (1).

$$\rho = \frac{(m_1 \times \rho_a)}{m_2 - m_3} \quad (1)$$

na qual m_1 é a massa seca, m_2 é a massa úmida, m_3 a massa imersa em água e ρ_a é a densidade da água em g cm^{-3} , que depende da temperatura conforme a equação linear (2)

$$\rho_a = 1,0017 - 0,0002315T \quad (2)$$

na qual T é a temperatura da água em graus Celsius, $1,0017$ é o coeficiente linear que equivale à densidade da água a 25°C e $0,0002315$ é o coeficiente angular [76].

3. 10. 5 - Espectroscopia de impedância (EI)

As faces paralelas dos cilindros submetidos a dilatométrica foram recobertas com prata coloidal e tratadas termicamente a 400 °C durante 15 min. Posteriormente, as amostras foram inseridas dentro de uma câmara porta-amostra para acomodar 3 amostras para medida seqüencial de EI. Esta câmara consiste basicamente de: uma estrutura metálica em inonel 600; terminais e fiação de platina; coletor comum de platina; tubos de alumina; conectores do tipo bnc para conexão através de cabos coaxiais (comprimento 1 m) com o analisador de impedância acoplado a um controlador HP e operado por meio de um software. Através de um sistema de molas foi possível aplicar uma pressão nas amostras para garantir um bom contato elétrico. A Figura 14 representa esquematicamente um detalhe da câmara porta-amostra.

Fig. 14. Representação esquemática da base da câmara porta-amostra para medidas de espectroscopia de impedância.

A temperatura das amostras foi monitorada por um termopar tipo K (cromel-alumel), posicionado próximo às três amostras, conectado a um multímetro com resolução de 0,3 °C. As medidas foram feitas usando-se um forno resistivo tubular horizontal na faixa de

temperaturas de 300 °C a 500 °C com potencial aplicado de 100 mV e frequência entre 10 Hz e 10 MHz. Nesta faixa de temperatura as componentes intragranular e intergranular dos eletrólitos estudados são obtidas quase que completamente em um diagrama na faixa de frequências utilizadas, permitindo sua análise e sua separação.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos na Parte I os resultados obtidos com pós cerâmicos de $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2\text{:Sc}_2\text{O}_3$ preparados pelos métodos da poliacrilamida e dos presursos poliméricos e na Parte II os resultados obtidos com compactos sinterizados desses eletrólitos sólidos.

A caracterização dos pós, Parte I, foi feita por análise térmica, de distribuição de tamanho de partículas, de difração de raios X, de área de superfície específica, por espectroscopia vibracional no infravermelho, por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e por calorimetria isoperibol.

A caracterização dos compactos cerâmicos sinterizados, Parte II, foi feita por microsonda eletrônica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia de impedância. São também apresentadas as análises de compactos cerâmicos por dilatometria e por espectroscopia de impedância durante a sinterização.

Parte I - caracterização dos pós

4. 1 - Análise térmica

A análise térmica possibilitou o conhecimento prévio do comportamento das amostras de soluções obtidas por meio do método dos precursores poliméricos contendo os cátions com a relação estequiométrica de $(Zr^{4+})_{0,82}(Sc^{3+})_{0,18}$ sob tratamento térmico [77], conforme mostra a Figura 19. A curva ATD apresenta dois eventos endotérmicos em torno de 100 °C e 190 °C, acompanhados de perda de massa na curva TG. O primeiro evento endotérmico está relacionado com a perda de água adsorvida e o segundo com a perda de água de solvatação, somado à evaporação endotérmica do etilenoglicol. O fraco evento exotérmico em torno de 200 °C está relacionado com a decomposição do ácido nítrico residual e liberação de óxido nitroso [78]. Os eventos exotérmicos em torno de 230 °C e 250 °C acompanhados de perda de massa na curva TG estão relacionados com desesterificação e descarboxilação, respectivamente. No último estágio, o evento exotérmico começa em torno de 310 °C e atinge o máximo em torno de 472 °C, acompanhado de perda de massa na curva TG. Essa última reação está relacionada com a pirólise das cadeias poliméricas resultantes da poliesterificação entre ácido cítrico e etilenoglicol e, conseqüentemente, na obtenção do composto de interesse.

Fig. 15. Curvas de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica da solução precursora obtida por meio do método dos precursores poliméricos com a relação estequiométrica $(Zr^{4+})_{0,82}(Sc^{3+})_{0,18}$.

As Figuras 16 e 17 mostram as curvas TG e ATD para amostras dos géis obtidos por meio do método da poliacrilamida contendo os cátions com as relações estequiométricas $(\text{Zr}^{4+})_{0,82}(\text{Sc}^{3+})_{0,18}$ e $(\text{Zr}^{4+})_{0,85}(\text{Y}^{3+})_{0,15}$ [79]. Ambas amostras dos géis contendo os diferentes cátions apresentaram comportamento similar durante o tratamento térmico. As curvas ATD apresentam eventos endotérmicos em torno de 150 °C e eventos exotérmicos em torno de 250 °C, acompanhados de perda de massa nas curvas TG. O primeiro evento está relacionado com a perda de água retida na rede polimérica e o segundo está relacionado com o início de decomposição da poliacrilamida por meio da reação imídica e liberação do gás amônia. O segundo evento de decomposição da poliacrilamida inicia-se em torno de 320 °C e atinge um máximo em torno de 470 °C, acompanhado de perda de massa nas curvas TG. Este evento envolve outros três eventos secundários que são atribuídos à quebra dos grupos imidas resultando em nitrilas, decomposição dos grupos amidas e dos grupos citratos complexados aos cátions.

Fig. 16. Curvas de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica do gel precursor obtido por meio do método da poliacrilamida com a relação estequiométrica $(\text{Zr}^{4+})_{0,85}(\text{Y}^{3+})_{0,15}$.

Fig. 17. Curvas de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica do gel precursor obtido por meio do método da poliacrilamida com a relação estequiométrica $(\text{Zr}^{4+})_{0,82}(\text{Sc}^{3+})_{0,18}$.

O processo total de eliminação de compostos orgânicos por meio de pirólise exige um pré-tratamento, onde ocorre quebra parcial das cadeias carbônicas e expansão da rede polimérica por meio de liberação de gases/vapores. Esse processo muito bem conhecido e tecnologicamente aplicado transforma materiais orgânicos complexos em substâncias simples desejáveis e menos tóxicas. Por exemplo, obtenção do carvão natural a partir da biomassa ou obtenção do gás natural de síntese a partir de rejeitos municipais. Com base nas Figuras 15, 16 e 17, as temperaturas estipuladas para obtenção dos pós cerâmicos foram 450 °C e, em seguida, 650 °C.

Os pós de zircônia expostos ao ar podem adsorver água e dióxido de carbono [80]. Além disso, os pós cerâmicos foram expostos a atmosfera com elevadas concentrações de H_2O e CO/CO_2 durante o processo de tratamento térmico e resultaram em superfícies contendo espécies químicas diferentes. Portanto, para obter valores precisos da entalpia de superfície dos pós cerâmicos é necessário atribuir valores para os processos térmicos somados ao de dissolução da amostra no calorímetro a 702 °C. Conceitualmente, a correção dos valores da entalpia de dissolução das amostras no calorímetro a alta temperatura pode ser feita por meio de um ciclo termoquímico, onde considera-se a quantidade de espécies presentes e entalpias envolvidas no mecanismo de transformações do sistema em estudo. No sistema zircônia-ítria existem três diferentes espécies presentes na superfície deste material e as energias relacionadas a suas

quantidades foram estudadas. No primeiro caso de correção, assume-se que a água total interagindo com os átomos da superfície dos pós possui entalpia de condensação igual a $-44,0 \pm 0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ e denomina-se esta condição como hidratada. No segundo caso, denominado anidro, considera-se parte da água na superfície do material com energia inferior à de condensação, sendo que esta entalpia é determinada por meio da integral dos valores obtidos por meio de calorimetria de adsorção gasosa. O último caso envolve a determinação da entalpia de uma espécie do tipo carbonato e é denominada superfície descarbonatada. Para início do estudo, os pós de YSZ foram analisados por CED/TG, como mostram as Figuras 18-20. Os pós de YSZ apresentam dois processos térmicos associados a perda de massa. O primeiro, em torno de 100°C , é atribuído à liberação de água e o segundo, em torno de 800°C , é atribuído à liberação de dióxido de carbono. A liberação de H_2O e CO_2 , associada aos eventos observados nos termogramas, foi comprovada por análises de espectroscopia no infravermelho dos gases eluídos das amostras dos pós de YSZ. Esperava-se um evento endotérmico para o processo de decomposição dos grupos carbonatos na superfície, sendo que geralmente a decomposição destes se dá por meio da variação positiva de entropia do sistema. No entanto, o processo endotérmico evidenciou a presença de espécie orgânica de carbonato.

Fig. 18. Curvas de análise térmica diferencial exploratória e de análise termogravimétrica do pó de 8YSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 650°C por 4 h.

Fig. 19. Curvas de análise térmica diferencial exploratória e de análise termogravimétrica do pó de 8YSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 850 °C por 4 h.

Fig. 20. Curvas de análise térmica diferencial exploratória e de análise termogravimétrica do pó de 8YSZ obtido por meio do método da poliacrilamida e calcinado a 650 °C por 4 h.

Após avaliação qualitativa dos processos relacionados ao comportamento térmico das amostras de YSZ, iniciou-se, por meio de CED/TG, a determinação da entalpia envolvida no processo de decomposição do pré-suposto carbonato orgânico, Figura 21. O valor médio obtido para o evento térmico associado à liberação de CO_2 foi $133 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$. O valor obtido será posteriormente incluído nos cálculos termodinâmicos para obtenção da energia de superfície dos pós de YSZ obtidos por via úmida orgânica.

Fig. 21. Curvas de análise térmica diferencial exploratória e de análise termogravimétrica do pó de 8YSZ obtido por meio do método da poliácridamida e calcinado a 650 °C por 4 h.

As quantidades de água e de carbonato orgânico contidas nos pós de YSZ em função da temperatura de calcinação foram determinadas por meio de TG e incluídas na massa molar da fórmula $Zr_{1-x}Y_xO_{(2-x/2)-y}(CO_3)_y nH_2O$, Figuras 22-25 e Tabelas 2-5.

Fig. 22. Curvas de análise termogravimétrica do pó de 8YSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos e calcinados em diferentes temperaturas por 4 h.

Fig. 23. Curvas de análise termogravimétrica do pó de 8YSZ obtido por meio do método da poliacrilamida e calcinados em diferentes temperaturas por 4 h.

Fig. 24. Curvas de análise termogravimétrica do pó de 12YSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos e calcinados em diferentes temperaturas por 4 h.

Fig. 25. Curvas de análise termogravimétrica do pó de 12YSZ obtido por meio do método da poliacrilamida e calcinados em diferentes temperaturas por 4 h.

A Figura 26 mostra resultados de análise térmica de 8YSZ sintetizado por meio do método de precipitação simultânea de cátions, seguido de digestão. Observam-se dois processos térmicos na curva CED, acompanhados de perda de massa na curva TG. O primeiro processo endotérmico relaciona-se à eliminação de água e o segundo processo exotérmico à cristalização da fase amorfa acompanhada por eliminação dos grupos OH^- remanescentes. A temperatura de início de cristalização e sua entalpia obtida para o precipitado de 8YSZ foram $638 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ e $20 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente. Apesar de produzir pó com área de superfície elevada ($102 \pm 3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), a digestão do precipitado no meio básico em contato com a vidraria teve como um dos produtos de reação a fase secundária ZrSiO_4 , que foi posteriormente confirmada por meio de difratometria de raios X e análise por microsonda eletrônica. O procedimento de digestão foi adotado afim de se obter pós de YSZ nanocristalinos [81]. No entanto não há relato na literatura da análise química final dos corpos densificados que foram obtidos por meio do procedimento de digestão. A temperatura de início de cristalização aumenta com a adição de SiO_2 e este comportamento foi observado [82] em sistemas tetragonais de ZrO_2 e HfO_2 .

Fig. 26. Curvas de análise térmica diferencial exploratória e análise termogravimétrica do pó de 8YSZ obtido por meio de precipitação simultânea de cátions seguido de digestão.

As Figuras 27 e 28 mostram os resultados de análise térmica obtidos a partir dos precipitados de zircônia com 8 e 12 mol% de ítria obtidos sem o processo de digestão. Os precipitados de YSZ submetidos ou não ao processo de digestão exibem mesma evolução térmica. O pico endotérmico em torno de 70 °C é atribuído à eliminação de água e não é influenciado pela quantidade de ítria. A reação [83] nesse estágio pode ser representada como

onde x, y e n dependem das condições das rotas sintéticas e não há estequiometria conhecida dos hidratos de zircônia [84].

De outra maneira, o processo exotérmico é influenciado pela quantidade de ítria presente no precipitado e é atribuído a cristalização com eliminação de água conforme a reação [83]

Esse processo ocorre em uma faixa estreita de temperatura com súbita liberação de energia no caso da zircônia pura [85, 86]. A temperatura do pico de cristalização aumenta de 453 ± 4 °C para 475 ± 1 °C com o aumento de 4 mol% de ítria (Figuras 27 e 28), enquanto há alargamento do pico com diminuição de energia liberada. Os processos cinéticos de relaxação dos polímeros contendo os grupos hidroxila para a forma cristalina do precipitado são suprimidos pela quantidade de ítria e refletem nos parâmetros cinéticos obtidos por meio do método de Kissinger [87]. O aumento da barreira de ativação para reação implica na substituição de Zr^{4+} por Y^{3+} na rede polimérica que influencia as características da ligação Zr-OH. Como resultado, a entalpia de cristalização aumenta em função da quantidade de ítria, sendo que os valores obtidos neste trabalho estão coerentes e dentro da incerteza quando comparados com aqueles reportados, Tabela 1.

Fig. 27. Curvas de análise térmica diferencial exploratória e análise termogravimétrica do pó de 8YSZ obtido por meio de precipitação simultânea de cátions.

Fig. 28. Curvas de análise térmica diferencial exploratória e análise termogravimétrica do pó de 12YSZ obtido por meio de precipitação simultânea de cátions.

Tabela 1 – Entalpia de cristalização para os precipitados de YSZ com diferentes quantidades de ítria.

Y ₂ O ₃ (%)	-ΔH _{cristalização} (kJ.mol ⁻¹)
0*	19
4*	15
8*	14
8	13,7 (6)
12	11,7(5)

* [87].

Em outra parte do trabalho, partiu-se do carbonato de zircônio comercial afim de determinar a entalpia de formação de CO₂ na superfície do composto, e este valor foi usado para subtrair sua contribuição na energia de superfície dos pós de YSZ. Para isto, foi iniciado um estudo por meio de CED/TG para determinar a temperatura de calcinação do pó comercial, Figura 29. O resultado de análise térmica mostra três processos térmicos, sendo o primeiro acompanhado por duas variações significativas de massa. O primeiro pico endotérmico na curva CED é associado à liberação de água e parte de dióxido de carbono do composto. O segundo e o terceiro processo estão associados à transição de fase monoclinica para tetragonal e eliminação total de CO₂, respectivamente.

A evolução dos gases nesse estudo foi avaliada por espectroscopia vibracional no infravermelho.

Fig. 29. Curvas de análise térmica diferencial exploratória e análise termogravimétrica do pó comercial de $2\text{ZrO}_2\text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

O pó de 8YSZ obtido por meio do método da poliacrilamida foi submetido ao tratamento de refluxo com ácido nítrico e o resultado do processo foi analisado por CED/TG, Figura 30. Além dos eventos térmicos observados anteriormente, o pó tratado com ácido nítrico exibe um pico exotérmico em torno de 350 °C, que é atribuído à decomposição de nitrato. Como resultado, o tratamento da superfície do pó de 8YSZ para eliminar o carbonato orgânico não teve efeito significativo.

Fig. 30. Curvas de análise térmica diferencial exploratória e análise termogravimétrica do pó de 8YSZ obtido por meio do método poliácridamida calcinado a 850 °C por 4 h e submetido à tratamento com ácido nítrico sob refluxo.

Tabela 2 – Resultados calculados a partir dos dados obtidos por termogravimetria dos pós de 8YSZ sintetizados por meio do método dos precursores poliméricos e tratados em diferentes temperaturas.

$T_{\text{calcinação}} (^{\circ}\text{C})$	$-\Delta m \text{ CO}_3^{2-} (\%)$	$-\Delta m \text{ H}_2\text{O} (\%)$	$\text{CO}_3^{2-} (\text{mol})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{mol})$	$\text{MM} (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
650	2,70	4,22	0,0846(9)	0,306(3)	130,6(7)
700	2,70	2,86	0,085(1)	0,205(3)	128,9(7)
750	2,30	2,12	0,0718(9)	0,150(3)	127,3(7)
800	1,90	1,35	0,059(1)	0,094(4)	125,8(7)
850	1,50	0,54	0,046(2)	0,037(7)	124,2(7)

Tabela 3 – Resultados calculados a partir dos dados obtidos por termogravimetria dos pós de 8YSZ sintetizados por meio do método da poliácridamida e tratados em diferentes temperaturas.

$T_{\text{calcinação}} (^{\circ}\text{C})$	$-\Delta m \text{ CO}_3^{2-} (\%)$	$-\Delta m \text{ H}_2\text{O} (\%)$	$\text{CO}_3^{2-} (\text{mol})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{mol})$	$\text{MM} (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
650	3,30	2,26	0,1041(8)	0,162(3)	129,3(1)
700	3,20	1,69	0,101(1)	0,120(4)	128,4(1)
750	2,90	1,17	0,0911(7)	0,083(2)	127,3(1)
800	2,30	0,91	0,0718(7)	0,064(2)	126,1(1)
850	1,90	0,60	0,0590(8)	0,042(3)	125,1(1)

Tabela 4 – Resultados calculados a partir dos dados obtidos por termogravimetria dos pós de 12YSZ sintetizados por meio do método dos precursores poliméricos e tratados em diferentes temperaturas..

T _{calcinação} (°C)	-Δm CO ₃ ²⁻ (%)	-Δm H ₂ O (%)	CO ₃ ²⁻ (mol)	H ₂ O (mol)	MM (g.mol ⁻¹)
650	2,10	4,75	0,066(1)	0,184(3)	127,2(1)
700	2,10	3,63	0,0658(9)	0,126(3)	126,1(1)
750	2,00	2,45	0,0626(8)	0,076(3)	125,1(1)
800	1,70	1,47	0,0530(8)	0,055(3)	124,3(1)
850	1,30	0,83	0,0403(9)	0,027(3)	123,2(1)

Tabela 5 – Resultados calculados a partir dos dados obtidos por termogravimetria dos pós de 12YSZ sintetizados por meio dos método da poliacrilamida e tratados em diferentes temperaturas.

T _{calcinação} (°C)	-Δm CO ₃ ²⁻ (%)	-Δm H ₂ O (%)	CO ₃ ²⁻ (mol)	H ₂ O (mol)	MM (g.mol ⁻¹)
650	3,00	2,17	0,0945(1)	0,099(3)	127,0(1)
700	2,90	1,70	0,0916(9)	0,084(3)	126,6(1)
750	2,80	1,17	0,0884(1)	0,070(3)	126,2(1)
800	2,50	0,80	0,079(1)	0,056(3)	125,5(1)
850	2,10	0,70	0,0658(6)	0,048(2)	124,8(1)

Os pós de YSZ obtidos por meio de precipitação de cátions foram submetidos a análise gravimétrica para determinar a quantidade total de água e incluir este valor na massa molar, Tabela 6 e 7. Esse método analítico foi usado devido a imprecisão observada na análise termogravimétrica. Por exemplo, o pó de 8YSZ calcinado a 470 °C submetido a termogravimetria apresentou 3% a menos de perda de massa quando comparado ao valor obtido por análise gravimétrica. Esse resultado foi obtido mesmo tomando algumas precauções analíticas, como eliminar a etapa de submeter a câmara de análises a pré-vácuo assim como desligar o seu sistema de pré-aquecimento. Nesse caso, os pós obtidos por precipitação apresentam elevada área de superfície, sendo que as moléculas de água na superfície apresentam elevada taxa de desorção quando submetidas a uma mínima variação de temperatura, bem como alteração na pressão ambiente.

Tabela 6 – Resultados calculados a partir dos dados obtidos por gravimetria dos pós de 8YSZ sintetizados por meio de precipitação simultânea de cátions e tratados em diferentes temperaturas.

$T_{\text{calcinação}} (^{\circ}\text{C})$	$-\Delta m \text{ H}_2\text{O} (\%)$	$\text{H}_2\text{O} (\text{mol})$	$\text{MM} (\text{g.mol}^{-1})$
470	6,02	0,407(2)	129,11(4)
600	5,35	0,362(5)	128,30(9)
700	3,71	0,251(9)	126,3(1)
800	1,91	0,129(3)	124,10(5)
900	0,46	0,048(5)	122,64(8)

Tabela 7 – Resultados calculados a partir dos dados obtidos por gravimetria dos pós de 12YSZ sintetizados por meio de precipitação simultânea de cátions e tratados em diferentes temperaturas.

$T_{\text{calcinação}} (^{\circ}\text{C})$	$-\Delta m \text{ H}_2\text{O} (\%)$	$\text{H}_2\text{O} (\text{mol})$	$\text{MM} (\text{g.mol}^{-1})$
600	0,403	0,403(6)	127,0(1)
650	0,332	0,332(7)	125,7(1)
700	0,258	0,258(5)	124,38(9)
750	0,220	0,220(7)	123,7(1)
800	0,153	0,153(3)	122,47(6)
900	0,068	0,068(5)	120,95(7)

4. 2 - Fluorescência de raios X

Foram realizadas análises quantitativas para determinação dos teores de óxido de ítrio por fluorescência de raios X (FRX) nos pós preparados por meio dos métodos dos precursores poliméricos e da poliácridamida, conforme mostra a Figura 31. Há uma dependência linear dor teor de Y_2O_3 aferido com a quantidade em mol de Y_2O_3 com boa correlação, indicando um elevado grau de confiabilidade da análise.

Fig. 31. Curva de calibração obtida por fluorescência de raios X do analito Y₂O₃.

As análises por FRX foram comparadas com as análises gravimétricas para verificação de reprodutibilidade e confiabilidade dos métodos empregados para obtenção dos pós de YSZ, Tabela 8. Pode-se observar que os valores aferidos são muito próximos dos valores nominais (8, 9, 10, 11 e 12 mol% de Y₂O₃) quando se consideram três algarismos significativos. Observa-se também que ambos os métodos analíticos empregados possuem elevada precisão e exatidão. Com base nos resultados da análise comparativa, comprova-se o emprego de um bom procedimento experimental usado para obtenção dos pós de YSZ.

Tabela 8 – Quantidades de Y₂O₃ determinadas nos pós de YSZ obtidos por meio dos métodos dos precursores poliméricos (PP) e da poliacrilamida.

Y ₂ O ₃ (mol%) obtido por FRX		Y ₂ O ₃ (mol%) obtido por gravimetria	
PP	Poliacrilamida	PP	Poliacrilamida
8,00(1)	8,00(2)	8,000(5)	8,002(1)
8,99(9)	9,00(4)	8,999(3)	9,000(2)
10,00(1)	9,99(8)	10,001(1)	9,999(3)
11,00(1)	10,99(8)	11,001(1)	10,999(1)
11,99(9)	11,99(9)	11,999(2)	11,999(6)

Os algarismos entre parênteses são assumidos como a incerteza da análise usada.

4. 3 - Distribuição de tamanho de partículas (espalhamento laser)

As Figuras 32, 33 e 34 mostram distribuição de tamanho de partículas para os pós 10ScSZ e 8YSZ. Os pós 10ScSZ e 8YSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida possuem histogramas similares. Os diâmetros equivalentes médios de aglomerados determinados para os pós de 10ScSZ e 8YSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida foram 12,1 μm e 17,5 μm , respectivamente. O diâmetro equivalente médio determinado para o pó de 10ScSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos foi 13,0 μm . O histograma da Figura 36 possui três distribuições diferentes, sendo que 90% das partículas possuem diâmetro equivalente inferior a 39,5 μm . O histograma da Figura 37 também possui três distribuições diferentes, sendo que 90% das partículas possuem diâmetro equivalente inferior a 30,4 μm . No entanto, o pó obtido pela técnica dos precursores poliméricos (Figura 34) exibe um estreita faixa de distribuição, sendo que 90% das partículas possuem diâmetro equivalente inferior a 22 μm .

Por meio dos resultados do diâmetro equivalente médio, de difração de raios X e de microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que as partículas estão aglomeradas. Isto também pode ser observado pelo fato do tamanho de partículas ser muito menor que o limite de detecção da técnica de espalhamento laser.

Fig. 32. Frequência acumulada e relativa da população de partículas do pó de 8YSZ obtido pelo método da poliacrilamida.

Fig. 33. Frequência acumulada e relativa da população de partículas do pó de 10ScSZ obtido pelo método da poliacrilamida.

Fig. 34. Frequência acumulada e relativa da população de partículas do pó de 10ScSZ obtido pelo método dos precursores poliméricos.

Durante as rotas químicas utilizadas neste trabalho, o ácido cítrico agiu como agente complexante e as cadeias poliméricas como solvente ou matriz do sistema. Essa combinação garantiu homogeneidade composicional. No entanto, a decomposição térmica das cadeias poliméricas, juntamente com o ácido cítrico, eleva a temperatura de nucleação de partículas acima daquela programada durante a calcinação. Como resultado, as fracas ligações entre partículas transformam-se em pescoços sinterizados, o que resulta em aglomerados. Deste modo, aqueles aglomerados na faixa 12-30 μm dos pós obtidos por meio das duas rotas químicas podem introduzir heterogeneidades microestruturais e defeitos nos compactos a verde. A diferença na distribuição do tamanho de partículas dos pós obtidos por meio das duas rotas químicas é explicada pela relação [compostos orgânicos/pó] em cada rota. Portanto, a quantidade adicional de compostos orgânicos produz uma quantidade adicional de energia durante a calcinação para unir as partículas, resultando em agregados. O pó obtido pelo método dos precursores poliméricos apresenta maior quantidade de aglomerados devido as grandes quantidades de etilenoglicol e ácido cítrico usados nesta rota sintética. Por outro lado, os pós obtidos pelo método da poliácridamida apresentam menor quantidade de compostos orgânicos, o que resulta em aglomerados fracos e em menor número.

Muitas sínteses têm o intuito de produzir materiais puros, homogêneos, de desejada estequiometria, tamanho de grão e propriedades físico-químicas. Estas reações dependem da capacidade de átomos ou íons difundir dentro ou entre as partículas de sólidos. Para que isso ocorra com uma máxima eficiência, deve-se aumentar a área interfacial de contato entre partículas. As rotas sintéticas usadas neste trabalho visaram obter pós com partículas nanométricas e com homogeneidade em escala molecular que permitem melhorar a sinterização e, conseqüentemente, a densificação do material. No entanto, as reações exotérmicas durante a remoção oxidativa dos compostos orgânicos durante a calcinação a 650 °C produziu pós com aglomerados de partículas. Para diminuir o estado de agregação dos pós obtidos por meio das duas rotas sintéticas é necessário racionalizar os efeitos geométricos entre as partículas durante a compactação do material. Portanto, os pós de partida foram processados em moinho atritor a fim de quebrar os aglomerados e obter os compactos sinterizados com valores de densidades próximas do teórico.

A Figura 35 mostra a distribuição de tamanho de aglomerados do pó de 10ScSZ obtido por meio do gel de poliacrilamida tratado a 400 °C por 4 h com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹. O diâmetro equivalente médio das partículas determinado para o pó de partida (com elevada quantidade de material orgânico) foi 17,71 µm, sendo este valor relativamente elevado para um pó que será posteriormente calcinado. O histograma possui um único modo de distribuição.

Fig. 35. Frequência acumulada e relativa da população de aglomerados do pó de 10ScSZ obtido pelo método da poliacrilamida.

A Figura 36 mostra a evolução do diâmetro equivalente de aglomerados em função do tempo de moagem para o pó de 10ScSZ obtido por meio do método da poliacrilamida e tratado a 400 °C por 4 h. Podem-se observar dois modos distintos para a distribuição de tamanho de aglomerados para os tempos de moagem 30 min e 60 min, e apenas um único modo de distribuição para o tempo moagem de 90 min.

Os dois modos de distribuição de tamanho de aglomerados da Figura 39 estão relacionados com a presença de dois tipos de compostos, ou seja, a presença de uma mistura bifásica. Esta mistura é composta por 10ScSZ e por material orgânico devido a baixa temperatura de tratamento térmico. O modo de distribuição com diâmetros equivalentes de aglomerados maiores é constituído principalmente por 10ScSZ devido a

energia liberada no tratamento térmico provocar a formação de pescoços sinterizados entre as partículas. No entanto, o modo de distribuição de aglomerados menores é constituído principalmente por compostos orgânicos, já que houve combustão de parte destes durante o tratamento térmico e a outra parte agregou-se menos devido a baixa afinidade química entre as cadeias de carbono. Também observa-se na Figura 36 que o modo de distribuição de diâmetros equivalentes de aglomerados maiores não apresenta alteração significativa até 60 min de moagem, evidenciando a natureza de sua constituição, ou seja, necessita maior momento de moagem pois o pó de 10ScSZ é constituído por aglomerados mais fortes que aqueles do material orgânico. Os valores médios dos diâmetro equivalente obtidos para os tempos de moagem 0, 30, 60 e 90 min foram 17,71, 0,87, 0,69 e 0,64 μm , respectivamente.

Fig. 36. Frequência relativa da população de aglomerados do pó de 10ScSZ obtido pelo método da poliacrilamida e tratado a 400 °C por 4 h.

A Figura 37 mostra a variação do diâmetro equivalente de aglomerados com o tempo de moagem para o pó de 10ScSZ obtido por meio da técnica da poliacrilamida, tratado a 400 °C por 4 h, processado em atritor por 90 min e calcinado a 650 °C por 4 h. O pó de 10ScSZ calcinado apresenta três modos de distribuição de aglomerados ($t = 0$ min)

com maiores valores da curva de distribuição da Figura 36 no tempo de 90 min, o que era esperado devido o tratamento térmico empregado. Após 30 min o diâmetro equivalente dos aglomerados diminuiu bruscamente e não teve alteração significativa até os 60 min de moagem. Essa variação significativa na curva de população das espécies analisadas evidencia a presença de aglomerados fracos, pois o processo de moagem foi rápido para promover a desagregação do pó de 10ScSZ. Os valores médios do diâmetro equivalente obtidos para os tempos de moagem 0, 30, 60 foram 5,09, 0,60 e 0,60 μm , respectivamente.

Fig. 37. Frequência relativa da população de aglomerados do pó de 10ScSZ obtido pelo método da poliacrilamida e calcinado a 650 °C por 4 h.

Foram feitas análises por espalhamento laser para a determinação da distribuição de tamanho de aglomerados para o pó de 10ScSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos tratado a 400 °C por 4 h com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹, Figura 38. O diâmetro equivalente médio das partículas determinado para o pó de partida (com elevada quantidade de material orgânico) foi 15,25 μm , sendo este valor relativamente elevado para um pó que será posteriormente calcinado. O histograma possui dois modos de distribuição.

Fig. 38. Frequência acumulada e relativa da população de aglomerados do pó de 10ScSZ obtido pelo método do método dos precursores poliméricos.

A Figura 39 mostra a variação do diâmetro equivalente de aglomerados com o tempo de moagem para o pó de 10ScSZ obtido por meio da técnica dos precursores poliméricos e tratado a 400 °C por 4 h. Há dois modos de distribuição de tamanho de aglomerados para os tempo de moagem de 30 min e 60 min, e apenas um único modo de distribuição para o tempo moagem de 90 min. Os dois modos de distribuições de tamanho de aglomerados também estão relacionados com a presença de dois tipos de compostos, ou seja, a presença de uma mistura bifásica. Esta mistura também é composta por 10ScSZ e por material orgânico devido a baixa temperatura de tratamento. No entanto, as curvas de distribuição não estão separadas devido a grande quantidade de material orgânico residual, ou seja, a resina polimérica após combustão produziu principalmente como produto o composto orgânico sólido (carvão) e em menor quantidade o óxido de interesse. Para os tempos de 30 min e 60 min a curva de distribuição a menores valores possui maior população de espécies comparada à da Figura 36 evidenciando maior quantidade de carbono residual, o que era esperado pois o método dos precursores poliméricos utiliza maior quantidade de compostos orgânicos como reagentes. Os valores médios do diâmetro equivalente obtidos para os tempos de moagem 0, 30, 60 e 90 min foram 15, 25, 2,72, 1,42 e 1,16 μm , respectivamente. Há uma tendência de diminuição nos valores do diâmetro equivalente médio de aglomerados com o tempo de moagem. Comparando o valor médio do diâmetro dos aglomerados dos pós obtidos por meio das

duas técnicas, observa-se a diminuição menos acentuada para os valores do diâmetro dos aglomerados do pó obtido por meio do método dos precursores poliméricos. Isto é consequência da maior quantidade de carbono presente no precursor, que liberará grande quantidade de energia resultando na formação de aglomerados mais fortes comparados com os aglomerados obtidos por meio do método da poliacrilamida, que possui pouca quantidade de carbono residual.

Fig. 39. Frequência relativa da população de aglomerados do pó de 10ScSZ obtido pelo método dos precursores poliméricos e tratado a 400 °C por 4 h.

A Figura 40 mostra a evolução granulométrica em função do tempo de moagem para o pó de 10ScSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos, tratado a 400 °C por 4 h, processado em atritor por 90 min e calcinado a 650 °C por 4 h. Após 30 min os diâmetros equivalentes dos aglomerados diminuíram bruscamente e não tiveram alteração significativa até os 60 min de moagem. Os valores médios dos diâmetros equivalentes obtidos para os tempos de moagem 0, 30 e 60 min foram 1,23, 0,28 e 0,60 μm, respectivamente. Há tendência de diminuição nos valores do diâmetro equivalente médio de aglomerados em função do tempo de moagem até 30 min. Após 30 min, há um aumento indicando uma tendência na agregação das partículas devido a energia transferida dos choques das esferas de YSZ do meio de moagem. Os agregados dos pós de 10ScSZ obtidos por meio do método dos precursores poliméricos possui menor valor

em relação ao obtido por meio do método da poliacrilamida. Isto é devido o pó inicial de 10ScSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos ser constituído principalmente por compostos orgânicos sólidos (carvão) que possuem baixa dureza, ou seja, seus aglomerados são susceptíveis a fratura sob baixa tensão aplicada.

Fig. 40. Frequência relativa da população de aglomerados do pó de 10ScSZ obtido pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 650 °C por 4 h .

4. 4 - Difração de raios X em câmara de alta temperatura (10ScSZ)

O pó de 10ScSZ obtido por meio do método da poliacrilamida e calcinado a 400 °C por 4 h foi analisado por difração de raios X em câmara de alta temperatura, Figura 45. A zircônia estabilizada com escândio apresenta fase cúbica a partir de 400 °C. Os picos de difração são alargados, uma possível indicação da presença de nanopartículas. Além disso, a diminuição da largura à meia altura dos picos de difração com o aumento da temperatura revela que o tamanho dos cristalitos aumenta significativamente com o aumento da temperatura. O tamanho médio de cristalito calculado por meio da equação de Scherrer foi 6,5 nm.

Fig. 45. Difrátogramas de raios X a diferentes temperaturas do pó de ScSZ obtido por meio do método da poliacrilamida e calcinado a 400 °C por 4 h.

O pó de 10ScSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 400 °C por 4 h foi analisado por difração de raios X em câmara de alta temperatura, Figura 46. A zircônia estabilizada com escândio apresenta a partir de 400 °C a fase cúbica e também a fase monoclinica, provável consequência da remoção oxidativa dos compostos orgânicos, que aumenta a temperatura além daquela programada no forno para calcinação. O excesso de energia liberada durante a nucleação das partículas do óxido pode ser a causa da destabilização (cúbica → monoclinica) do sistema. Além disso, a diminuição da largura à meia altura dos picos de difração com o aumento da temperatura revela que o tamanho dos cristalitos aumenta significativamente com o aumento da temperatura. O tamanho médio de cristalito estimado por meio da equação de Scherrer foi 10 nm.

Fig. 46. Difratogramas de raios X a diferentes temperaturas do pó de 10ScSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos e tratado a 400 °C por 4 h.

4. 5 - Difração de raios X dos pós (8YSZ e 12YSZ)

Os pós de YSZ tratados em diferentes temperaturas foram analisados por difração de raios X, Figuras 47-52. Os valores do parâmetro de rede e do tamanho médio de cristalito foram obtidos por meio do refinamento estrutural pelo método de Rietveld. Todos os pós apresentaram fase única cúbica e tamanho médio de cristalito nanométrico, sendo este proporcional à temperatura de calcinação.

Fig. 47. Difrátogramas de raios X dos pós de 8YSZ obtidos por meio do método dos precursores poliméricos a diferentes temperaturas.

Fig. 48. Difrátogramas de raios X a diferentes temperaturas dos pós de 12YSZ obtidos por meio do método dos precursores poliméricos.

Fig. 49. Difratomogramas de raios X a diferentes temperaturas dos pós de 8YSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida.

Fig. 50. Difratomogramas de raios X a diferentes temperaturas dos pós de 12YSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida.

Fig. 51. Difratomogramas de raios X dos pós de 8YSZ obtidos por meio da precipitação simultânea de cátions e tratados em diferentes temperaturas.

Fig. 52. Difratomogramas de raios X dos pós de 12YSZ obtidos por meio da precipitação simultânea de cátions e tratados em diferentes temperaturas.

Os valores de tamanho médio de cristalitos obtidos para os pós de zircônia cúbica sintetizados por meio dos métodos da poliacrilamida e dos precursores poliméricos possuem valores similares aos das demais rotas sintéticas, exceto para a técnica de co-precipitação modificada. No entanto, algumas técnicas de obtenção de compostos cerâmicos em larga escala, mesmo obtendo-se pós com tamanho médio de partículas nanométrico, como o caso da técnica de co-precipitação, são complicadas, consomem muito tempo, geralmente necessitam de equipamentos sofisticados e reagentes excessivamente caros. Além disso, a técnica da co-precipitação pode ter a estequiometria comprometida, pois depende do limite de solubilidade de cada espécie que é influenciada por fatores como pH, temperatura e efeitos de outras espécies presentes na solução. No caso do método da poliacrilamida, o procedimento é simples, a síntese é feita em poucos minutos (aproximadamente 5 min) e os reagentes são de baixo custo.

Tabela 9 – Valores de tamanho médio de partículas para os pós de ScSZ obtidos por diferentes rotas sintéticas.

Técnica de obtenção	Composto	Tamanho médio de partícula (nm)
Citratos [88]	12ScSZ	34,0
Combustão [48]	11ScSZ	7,9-15,9
Co-precipitação modificada [89]	11ScSZ	3,0
Hidrotermal [54]	8ScSZ	7,0
Nitrato de glicina [89]	8ScSZ	11,3
Tipo Pechini [78]	15ScSZ	13,4-24,8

Os valores dos parâmetros de rede das Tabelas 10 a 15 aumentam em função da quantidade de ítria, sendo que os valores obtidos neste trabalho estão coerentes e dentro da incerteza, comparados com os reportados [90].

Tabela 10 – Temperatura de calcinação, parâmetro de rede, tamanho médio de cristalito dos pós de 8YSZ obtidos por meio do método de precipitação.

$T_{\text{calcinação}}$ (°C)	$a=b=c$ (Å)	$V_{\text{célula}}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	Tamanho médio de cristalito (Å)
470	5,1346(6)	20,381(4)	113(5)
600	5,1335(4)	20,367(3)	121(4)
700	5,1342(4)	20,375(3)	129(4)
800	5,1344(3)	20,378(2)	150(4)
900	5,1342(3)	20,376(2)	185(5)
1500	5,13746(2)	20,4144(2)	>1000

Tabela 11 – Temperatura de calcinação, parâmetro de rede, tamanho médio de cristalito dos pós de 12YSZ obtidos por meio do método de precipitação.

$T_{\text{calcinação}}$ (°C)	$a=b=c$ (Å)	$V_{\text{célula}}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	Tamanho médio de cristalito (Å)
600	5,1497(6)	20,561(4)	87(3)
650	5,1495(5)	20,559(4)	94(2)
700	5,1497(5)	20,561(4)	99(3)
750	5,1496(5)	20,560(3)	109(3)
800	5,1491(4)	20,554(3)	120(3)
900	5,1484(3)	20,545(2)	157(4)
1500	5,14927(2)	20,5555(2)	>1000

Tabela 12 – Temperatura de calcinação, parâmetro de rede, tamanho médio de cristalito dos pós de 8YSZ obtidos por meio do método dos precursores poliméricos.

$T_{\text{calcinação}}$ (°C)	$a=b=c$ (Å)	$V_{\text{célula}}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	Tamanho médio de cristalito (Å)
650	5,141(1)	20,45(1)	46(1)
700	5,137(2)	20,41(1)	51(2)
750	5,1376(9)	20,416(6)	61(2)
800	5,135(1)	20,389(8)	73(3)
850	5,1357(6)	20,393(4)	93(2)
1500	5,13672(2)	20,4056(1)	>1000

Tabela 13 – Temperatura de calcinação, parâmetro de rede, tamanho médio de cristalito dos pós de 8YSZ obtidos por meio do método poliacrilamida.

$T_{\text{calcinação}}$ (°C)	$a=b=c$ (Å)	$V_{\text{célula}}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	Tamanho médio de cristalito (Å)
650	5,139(1)	20,438(7)	55(2)
700	5,138(1)	20,422(7)	60(2)
750	5,137(1)	20,413(7)	67(2)
800	5,1369(8)	20,408(6)	82(3)
850	5,1368(5)	20,407(3)	94(2)
1500	5,13671(3)	20,4054(2)	>1000

Tabela 14 – Temperatura de calcinação, parâmetro de rede, volume da célula unitária, e tamanho médio de cristalito dos pós de 12YSZ obtidos por meio do método dos precursores poliméricos.

$T_{\text{calcinação}}$ (°C)	$a=b=c$ (Å)	$V_{\text{célula}}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	Tamanho médio de cristalito (Å)
650	5,156(1)	20,635(9)	42(1)
700	5,153(1)	20,599(9)	47(1)
750	5,1511(8)	20,577(6)	55(2)
800	5,1493(6)	20,556(4)	71(2)
850	5,1462(6)	20,519(4)	92(3)
1500	5,14838(4)	20,5448(3)	>1000

Tabela 15 – Temperatura de calcinação, parâmetro de rede, volume da célula unitária, e tamanho médio de cristalito dos pós de 12YSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida.

$T_{\text{calcinação}}$ (°C)	$a=b=c$ (Å)	$V_{\text{célula}}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	Tamanho médio de cristalito (Å)
650	5,153(1)	20,600(7)	49(1)
700	5,151(1)	20,571(7)	54(2)
750	5,1494(7)	20,557(5)	60(1)
800	5,1488(7)	20,550(5)	72(2)
850	5,1465(5)	20,522(3)	90(2)
1500	5,14800(2)	20,5403(2)	>1000

4. 6 - Área de superfície específica

Outra evidência da modificação de morfologia dos pós de 10ScSZ e 8YSZ obtidos por meio dos métodos da poliacrilamida, dos precursores poliméricos e de precipitação pode ser observada pela variação da área de superfície específica com a temperatura. Todos os pós sintetizados por meio das três rotas apresentam elevada área de superfície específica. Como esperado, os valores da área de superfície específica diminuem com o aumento da temperatura de calcinação devido a formação de aglomerados resultantes da energia proveniente do forno resistivo e/ou produzida durante a combustão dos compostos orgânicos. A temperatura de calcinação tem maior efeito na morfologia do pó obtido por meio do método da poliacrilamida do que no pó obtido pelo método dos precursores poliméricos.

A evolução da superfície química dos pós de zircônia também pode ser avaliada em função da quantidade total de espécies que recobrem o material. A quantidade de espécies químicas presentes na superfície depende da área de superfície dos pós de YSZ, Figuras 53-57. Os pós de 8YSZ possuem maior quantidade de água total de superfície quando comparados aos pós de 12YSZ, sendo esta diferença observada nos valores dos coeficientes angulares dos segmentos de retas, Figuras 53-55. Além disso, os pós de YSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida possuem maior quantidade de água de superfície quanto comparados aos pós obtidos por meio do método dos precursores poliméricos. Nesse caso, os pós obtidos pelo primeiro método possuem maior quantidade de carbonato (Figuras 56 e 57) que, conseqüentemente, irá adsorver maior quantidade de água. A diferença da quantidade de água na superfície dos pós de YSZ evidência materiais com propriedades estruturais diferentes e será discutida com base nos resultados calorimétricos.

Fig. 53. Quantidade total de água em função da área de superfície específica para os pós de 8YSZ obtidos por via úmida orgânica.

Fig. 54. Quantidade total de água em função da área de superfície específica para os pós de 12YSZ obtidos por via úmida orgânica.

Fig. 55. Quantidade total de água em função da área de superfície específica para os pós de YSZ obtidos por meio do método de precipitação simultânea de cátions.

As Figuras 56 e 57 mostram a dependência da quantidade de carbonato superficial com a área de superfície específica. Os pós de YSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida possuem maior quantidade de carbonato. Esse resultado pode ser explicado com base na diferença da evolução térmica do material orgânico durante a calcinação, que produziu pós com morfologias distintas e nem sempre é um parâmetro facilmente controlado. Para fim de comparação, os pós de YSZ foram calcinados em atmosfera ambiente. No entanto, o gel obtido por meio do método da poliacrilamida poderia ser decomposto em atmosfera redutora ou inerte, resultando na eliminação total da cadeia polimérica [91]. O emprego de atmosfera redutora ou inerte para eliminação dos compostos orgânicos seria em parte quase total, pois o gel obtido ainda possuiria o citrato metálico remanescente.

Fig. 56. Quantidade total de carbonato em função da área de superfície específica para os pós de 8YSZ obtidos por via úmida orgânica.

Fig. 57. Quantidade total de carbonato em função da área de superfície específica para os pós de 12YSZ obtidos por via úmida orgânica.

4. 7 - Espectroscopia vibracional no infravermelho por refletância difusa (DRIFT)

A investigação da adsorção de CO_2 à temperatura ambiente é normalmente usada em química de superfície de óxidos metálicos [80]. A geometria da ligação do CO_2 na

superfície dos óxidos metálicos pode fornecer informações importantes sobre as características ácidas ou básicas de Lewis. Por exemplo, estudos de adsorção de CO₂ na zircônia tetragonal mostraram significativa diferença da zircônia monoclinica e também que a interação, natureza e variedade de espécies formadas na superfície dependem da etapa de desidratação, bem como a taxa de aquecimento durante a calcinação [80]. Além disso, a presença de compostos orgânicos ou carbonatos em pós cerâmicos não é desejável na etapa de aquecimento devido a formação de CO₂ que impede a densificação por meio da formação de poros. Como descrito, óxidos de zircônio possuem uma grande afinidade química por dióxido de carbono e água. Portanto, o dióxido ou monóxido de carbono e água resultantes da combustão dos compostos orgânicos durante a calcinação dos pós de 10ScSZ e 8YSZ irão se ligar aos átomos expostos na superfície para minimizar a energia do sistema.

Foram feitas análises por espectroscopia vibracional no infravermelho por refletância difusa (DRIFT) para determinar e comparar as diferenças nas propriedades das superfícies químicas dos pós de 10ScSZ e 8YSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida (Figuras 59 e 61) e por meio do método dos precursores poliméricos (Figuras 58 e 60) calcinados entre 500 °C e 650 °C. Todas as amostras apresentam frequências características e estão listadas na Tabela 16 [92, 93]. A ampla absorção em 3450 cm⁻¹ e a pequena banda em 3700 cm⁻¹ correspondem aos modos de estiramento dos grupos hidroxila da água (ν , O-H) e aos de estiramento dos grupos hidroxila da superfície do pó, respectivamente. As bandas de absorção a aproximadamente 1400 cm⁻¹ e 1540 cm⁻¹ são atribuídas aos modos de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos carboxilatos unidentados (ν , O-C-O). A banda de absorção em 2340 cm⁻¹ é atribuída à deformação angular dos grupos carbonatos (δ , O-C-O). As bandas de absorção em 1630 cm⁻¹ e 1090 cm⁻¹ são atribuídas aos modos de deformação angular dos grupos hidroxila da água e da superfície, respectivamente. Um intenso pico é observado em 787 cm⁻¹, que é atribuído ao modo de vibração fundamental do Zr-O ou do Y-O. Na Figura 59, para os gráficos dos espectros (c) e (d), o pico na região de 2200 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento da ligação Zr²⁺-CO na superfície. Os picos em 2340 cm⁻¹, seguidos das bandas em 1380 cm⁻¹ e 1540 cm⁻¹, aumentam em intensidade com o aumento de temperatura, Figuras 58-63. O aumento de intensidade dos picos e bandas de absorção estabelece claramente a transformação gradual dos compostos orgânicos em carbonatos ligados aos metais da

superfície dos pós. Pode-se notar também que para a temperatura de calcinação de 550 °C ocorre o desaparecimento do pico em 2200 cm^{-1} (Figura 59) relacionado ao monóxido de carbono terminal, e o aparecimento do pico em 3700 cm^{-1} relacionado ao grupo hidroxila de superfície. Estes resultados sugerem que a superfície química dos pós de 10ScSZ e 8YSZ obtidos por meio dos métodos dos precursores poliméricos e da poliacrilamida possuem microestrutura diferente.

Fig. 58. Espectros de absorção óptica na região do infravermelho dos pós de 8YSZ obtidos por meio do método dos precursores poliméricos e calcinados entre 500 °C e 650 °C por 4 h.

Fig. 59. Espectros de absorção óptica na região do infravermelho dos pós de 8YSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida e calcinados entre 500 °C e 650 °C por 4 h.

Fig. 60. Espectros de absorção óptica na região do infravermelho dos pós de 10ScSZ obtidos por meio do método dos precursores poliméricos e calcinados entre 500 °C e 650 °C por 4 h.

Fig. 61. Espectros de absorção óptica na região do infravermelho dos pós de 10ScSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida e calcinados entre 500 °C e 650 °C por 4 h.

As Figuras 62 e 63 mostram os espectros obtidos por DRIFT para os pós de 8YSZ e 10ScSZ preparados por meio dos métodos da poliacrilamida e dos precursores poliméricos e calcinados a 650 °C por 4 h. Os pós obtidos por meio do método da poliacrilamida apresentam bandas de absorção relacionadas aos grupos carbonato mais intensas do que as bandas dos pós obtidos por meio do método dos precursores poliméricos. Esta diferença é atribuída à morfologia das partículas e à característica ácida ou básica de Lewis. Com base nos resultados os pós obtidos por meio do método da poliacrilamida calcinados a 650 °C por 4 h possuem maior quantidade de sítios ácidos, portanto, maior quantidade de grupos carbonatos expostos à radiação infravermelha o que resulta em bandas mais intensas.

Fig. 62. Espectros de absorção óptica na região do infravermelho dos pós de 8YSZ obtidos por meio dos métodos da poliacrilamida e dos precursores poliméricos e calcinados a 650 °C por 4 h.

Fig. 63. Espectros de absorção óptica na região do infravermelho dos pós de 10ScSZ obtidos por meio dos métodos da poliacrilamida e dos precursores poliméricos e calcinados a 650 °C por 4 h.

Tabela 16 – Frequências observadas nos gráficos dos espectros no infravermelho para os pós de 10ScSZ e 8YSZ obtidos por meio dos métodos dos precursores poliméricos e da poliacrilamida [92, 93].

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição*
3700	ν (O-H) _{superfície}
3450	ν (O-H) _{água}
2340	δ (CO ₃ ²⁻)
2220	ν (Zr ²⁺ -C=O)
1630	δ (O-H) _{água}
1540	$\nu_{\text{assimétrico}}$ (C-O)
1380	$\nu_{\text{simétrico}}$ (C-O)
1090	δ (O-H) _{superfície}
778	Metal-O

* Os símbolos ν e δ são designados para estiramento e deformação angular, respectivamente.

4. 8 - Microscopia eletrônica de varredura

Foi feita análise por microscopia eletrônica de varredura dos pós de 10ScSZ obtidos pelo método dos precursores poliméricos e da poliacrilamida e calcinados a 650 °C por 4 h, Figura 64. O pó obtido pelo método dos precursores poliméricos (Figura 64b) consiste principalmente de fortes aglomerados com diâmetro equivalente em torno de 20 μm e exibem formas irregulares com bordas facetadas e compridas. Este resultado condiz com o obtido por granulometria a laser. Contudo, esses aglomerados são constituídos de nanopartículas que sinterizaram devido à alta energia liberada durante a decomposição exotérmica da grande quantidade de compostos orgânicos usados na rota sintética, e podem ser observados na Figura 64a. Por outro lado, o pó obtido pelo método da poliacrilamida (Figura 64c) consiste principalmente de fracos aglomerados com diâmetros equivalentes em torno de 10 μm , e exibem formas arredondadas. No entanto, esses aglomerados não sinterizaram devido à baixa quantidade de energia liberada durante a decomposição exotérmica da pouca quantidade de compostos orgânicos usados na rota sintética. Estas partículas se agregam principalmente devido às fracas forças de atração do tipo Van der Waals.

Depois do tratamento térmico é admitido que o aglomerado de partículas tipicamente segue a morfologia estabelecida pela solução precursora [94]. No caso do método da poliacrilamida isto corresponde a pequenos e fracos aglomerados. Contudo,

durante a preparação dos pós de 10ScSZ, as duas diferentes condições de síntese resultaram em diferentes morfologias de pó. Primeiro, é muito importante considerar a diferença no tamanho da molécula dos complexos. No caso do método da poliacrilamida, o ácido cítrico foi apenas usado para complexar o cátion metálico e nenhuma reação adicional de polimerização ocorreu no grupo carboxílico remanescente. Portanto, a molécula resultante do complexo é muito menor em comprimento do que a longa cadeia polimérica produzida no método dos precursores poliméricos devido a subsequente esterificação e polimerização entre os grupos carboxílicos livres e os grupos hidroxilas do etilenoglicol. Segundo, a pouca quantidade de compostos orgânicos adicionados na solução inicial não teve uma contribuição significativa para o aumento da temperatura de calcinação bem como do estado de aglomeração.

(a)

(b)

(c)

(d)

Fig. 64. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de 10ScSZ obtidos por meio dos métodos dos precursores poliméricos (a e b) e da poliacrilamida (c e d) e calcinados 650 °C por 4h.

Foi feita análise antes e após o processamento em moinho atritor, por microscopia eletrônica de varredura dos pós de 10ScSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida e calcinados a 650 °C por 4 h, Figura 65. Ambos pós consistem principalmente de fracos aglomerados com diâmetros menores que 10 μm e exibem formas arredondadas. Comparando os pós antes do processamento (Figuras 65a e 65b) e após o processamento (Figuras 65c e 65d), observa-se diminuição do tamanho de agregados.

(a)

(b)

(c)

(d)

Fig. 65. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de 10ScSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida calcinados a 650 °C por 4 h: antes da moagem em atritor (a e b); depois da moagem em atritor (c e d).

4. 9 - Calorimetria de adsorção de água e dióxido de carbono

A entalpia de interação real da água com a superfície dos pós de YSZ pode ser determinada medindo o fluxo de energia em função da quantidade de água adsorvida. As Figuras 66-71 mostram as curvas calorimétricas em que cada dose de vapor de água corresponde a um fluxo de energia positivo (amostra → arredores) ou pico exotérmico. A entalpia de adsorção para as doses individuais (entalpia diferencial de adsorção) torna-se menos exotérmica com sucessivas doses de vapor de água e eventualmente atinge a entalpia de condensação interna da água ($-44,0 \pm 0,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$). As Figuras 73-75 mostram as entalpias diferenciais de adsorção de vapor de água nos pós de YSZ em função do recobrimento de superfície θ (moléculas de água por nm^2 de superfície). A água com entalpia diferencial mais negativa do que $-44,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ é considerada como fortemente ligada e tratada como água absorvida quimicamente. Para esses experimentos a água quimisorbida corresponde a um recobrimento menor do que $5 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$ e a água remanescente é assumida como água absorvida fisicamente. A entalpia integral, que representa a soma das entalpias diferenciais de adsorção dividida pela quantidade total de água até um certo valor de recobrimento θ , fornece a entalpia total de adsorção para a água quimisorbida (Apêndice I) que foi obtida por meio da média de três experimentos.

Fig. 66. Curva calorimétrica para as primeiras doses de vapor de água no pó de 8YSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos.

Fig. 67. Curva calorimétrica para as primeiras doses de vapor de água no pó de 12YSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos.

Fig. 68. Curva calorimétrica para as primeiras doses de vapor de água no pó de 8YSZ obtido por meio do método da poliacrilamida.

Fig. 69. Curva calorimétrica para as primeiras doses de vapor de água no pó de 12YSZ obtido por meio do método da poliacrilamida.

Fig. 70. Curva calorimétrica para as primeiras doses de vapor de água no pó de 8YSZ obtido por meio do método da precipitação.

Fig. 71. Curva calorimétrica para as primeiras doses de vapor de água no pó de 12YSZ obtido por meio do método da precipitação.

Em outro procedimento alternativo, a entalpia de adsorção de dióxido de carbono no pó de 8YSZ sintetizado por meio do método da poliacrilamida foi determinada para subtrair a contribuição do carbonato da energia de superfície. A Figura 72 mostra os primeiros picos calorimétricos que correspondem às doses de CO_2 . A entalpia diferencial de adsorção de dióxido de carbono no pó de 8YSZ em função do recobrimento de superfície θ (moléculas de CO_2 por nm^2 de superfície) também foi determinada como mostra a Figura 76. A entalpia integral que corresponde ao recobrimento de $0,7 \text{ CO}_2 \text{ nm}^{-2}$ é de $-51 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Esse valor para o recobrimento dos pós de 8YSZ foi baseado na quantidade de carbonato do pó em estudo e corresponde a $0,09 \text{ mol}$ de CO_2 .

Fig. 72. Curva calorimétrica para as primeiras doses de CO₂ no pó de 8YSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos.

Os valores da entalpia de adsorção de água para o pó de 12YSZ obtido por meio do método da poliácridamida diminuem gradualmente de -133 kJ.mol^{-1} ($0,4 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$) e atingem -44 kJ.mol^{-1} em $3,9 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$, Figura 73. Por outro lado, o pó de 8YSZ apresenta diminuição dos valores de entalpia adsorção de água mais abrupta iniciando-se em -160 kJ.mol^{-1} ($1,3 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$) e estes valores atingem -44 kJ.mol^{-1} em $3,8 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$.

Fig. 73. Entalpia diferencial de adsorção de água na superfície dos pós de YSZ obtidos por meio do método dos precursores poliméricos.

As curvas de entalpia de adsorção de água para os pós de YSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida apresentam comportamento similar apenas diferenciando no valor da primeira dose adsorbida, Figura 74. A primeira dose de vapor de água no pó de 12YSZ resulta no valor de -190 kJ.mol^{-1} para quantidade $0,9 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$ recobrida. No entanto, a primeira dose para o pó de 12YSZ resulta no valor de -146 kJ.mol^{-1} em $1,1 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$.

Fig. 74. Entalpia diferencial de adsorção de água na superfície do pó de YSZ obtido por meio do método da poliacrilamida.

As curvas de entalpia de adsorção de água para os pós de YSZ obtidos por meio do método da precipitação apresentam comportamento diferente, Figura 75. Os valores da entalpia de adsorção de água para o pó de 8YSZ diminuem abruptamente de -142 kJ.mol^{-1} ($0,4 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$) e atingem -44 kJ.mol^{-1} em $4,1 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$. Por outro lado, o pó de 12YSZ apresenta diminuição gradual dos valores de entalpia adsorção com valor de -71 kJ.mol^{-1} ($1,7 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$) e estes valores atingem -44 kJ.mol^{-1} em $1,4 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$.

Fig. 75. Entalpia diferencial de adsorção de água na superfície do pó de YSZ obtido por meio do método da precipitação.

Fig. 76. Entalpia diferencial de adsorção de CO₂ na superfície do pó de 8YSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos.

Tabela 17 – Entalpia integral de adsorção e camadas de hidratação para o pó de YSZ obtido por meio de diferentes métodos.

Y ₂ O ₃ (mol%)	Método	Adsorvida (H ₂ O nm ⁻²)	Absorvida (H ₂ O nm ⁻²)	- ΔH _{ads} (kJ.mol ⁻¹)
8	Prec. Poliméricos	4,5(1)	7,5(3)	87,3(7)
8	Poliacrilamida	3,9(4)	8,1(5)	105(3)
8	Precipitação	4,06(8)	7,9(3)	63,3(2)
12	Prec. Poliméricos	4,1(4)	7,9(5)	102(5)
12	Poliacrilamida	3,8(2)	8,2(4)	121,45(9)
12	Precipitação	1,38(1)	10,6(3)	52,5(8)

O recobrimento em que a entalpia diferencial alcança a entalpia de condensação da água (-44 kJ mol^{-1}) varia de $1,4 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$ até $4,5 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$ para diferentes amostras. De acordo com Brunauer et al [95] a área transversal para uma molécula de água fisisorbida é de $0,125 \text{ nm}^2$ e a área de uma molécula de água ligada a superfície é de $0,25 \text{ nm}^2$. Portanto, o recobrimento ideal de uma monocamada seria de $4,0 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$ para água adsorvida ou quimisorbida. Comparando os valores obtidos nesse trabalho com o valor ideal de uma monocamada pode-se concluir que a água na superfície dos pós de YSZ está dissociada. Os valores da entalpia integral de adsorção obtidos em trabalhos anteriores [96, 97] para a zircônia monoclinica e tetragonal são $-119,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a monocamada de $5,0 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$ e $-72,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a monocamada de $4,3 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$, respectivamente. Comparando esses valores com o valor obtido para 8YSZ sintetizado por meio de precipitação, observa-se uma tendência na diminuição da entalpia de adsorção em função da estabilidade de fase, ou seja, a estrutura mais estável a alta temperatura possui menor entalpia de adsorção.

Com base nos resultados obtidos verifica-se que a presença de carbonato na superfície exerce grande influência nos valores de entalpia integral de adsorção devido a afinidade química destes grupos por água, o que já era esperado. Os resultados de entalpia de adsorção de água nos pós de YSZ obtidos por meio de precursores orgânicos evidenciam uma dependência destes valores com a quantidade de carbonato de superfície e com a morfologia dos pós obtidos. A diferença nos valores de entalpia integral de adsorção para os pós de YSZ está relacionada principalmente com as propriedades estruturais. Essa relação estrutura – entalpia de adsorção pode ser feita com base na interação e concentração de defeitos no sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. A interação e concentração de defeitos são amplamente usadas para explicar diferenças na condutividade elétrica da zircônia – ítria [98]. No caso da zircônia-cálcia, por exemplo, essa interação de defeitos foi detectada por espectroscopia de perda mecânica [99] e, por meio de estudos por difração de nêutrons [100], foram descritos na forma de associados como dipolos $[\text{M}''\text{-V}_\text{o}^{\bullet\bullet}]^x$ ou tripolos $[\text{M}''\text{-V}_\text{o}^{\bullet\bullet}\text{-M}''']$. Esses tipos de defeitos também estão presentes no sistema YSZ na forma de dipolos $[\text{Y}'_{\text{Zr}} - \text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}]^*$ ou na forma de tripolos $[\text{Y}'_{\text{Zr}} - \text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet} - \text{Y}'_{\text{Zr}}]^x$. Os principais defeitos formados em concentrações menores que 8 mol% de Y_2O_3 são dipolos, portanto; a superfície dos pós de 8YSZ possui maior concentração de cargas positivas na superfície e entalpia de adsorção de água será mais negativa ou exotérmica. Para concentrações de

íttria > 8 mol% , como no caso 12YSZ, a concentração de vacâncias e de ítrio é elevada suficiente para o sistema conter principalmente tripolos. Como resultado, a entalpia de adsorção de água será mais endotérmica. Outra possibilidade para a diferença de entalpia de adsorção de água nos pós de YSZ seria a segregação de Y^{3+} na superfície. No entanto, estudos conduzidos por meio de espalhamento de íon de baixa energia no sistema ZrO_2 -10 mol% Y_2O_3 evidenciou que o ítrio segrega apenas na camada atômica abaixo da superfície [101]. Esse resultado é condizente com o obtido por meio de simulação computacional [102] e também com os obtidos por meio de espectroscopia fóton-elétron de raios X (XPS), espectroscopia Raman e difração de raios X [103].

4. 10 - Calorimetria de dissolução a alta temperatura

A entalpia de decomposição de CO_2 na superfície do pó comercial de carbonato de zircônio foi determinada por meio de calorimetria de dissolução a alta temperatura e posteriormente usada como uma aproximação para subtrair a contribuição energética do carbonato nos pós de YSZ obtidos por meio dos precursores orgânicos. A entalpia de formação de CO_2 no pó comercial de ZrO_2 contendo as fases monoclinica e tetragonal é obtida por meio dos ciclos termodinâmicos abaixo, e dos dados das Tabelas 22 e 23. Nesses ciclos também consideram-se dois casos para a superfície recoberta por água como descrito anteriormente, sendo estas hidratada (1) e anidra (2) (V. Apêndice I).

Os valores da entalpia de dissolução obtidos para as amostras de YSZ sintetizadas por via orgânica e densificadas (V. Apêndice I) estão próximos do valor $350 \pm 0,96 \text{ kJ.mol}^{-1}$ obtido para $Zr_{0,8}Y_{0,2}O_{1,9}$ [104]. As Tabelas do Apêndice I mostram as entalpias de dissolução medidas para as amostras nanocristalinas de YSZ previamente mantidas na sala calorimétrica a 50% de umidade relativa e a 25 °C. A entalpia de dissolução representa a soma das capacidades caloríficas da zircônia cúbica, da água, do carbonato e do calor envolvido na dissolução da amostra. Nesse caso há a necessidade de separar a contribuição da zircônia cúbica das demais espécies nas amostras. Como resultado, os valores para as amostras nanocristalinas serão menos endotérmicos do que aqueles obtidos para a zircônia densificada ou “interna/bulk”. A entalpia de dissolução corrigida para uma amostra nanocristalina inclui a entalpia de dissolução da zircônia

cúbica densificada (entalpia interna ou bulk) e entalpia total de superfície como expressa por

$$\Delta H_{(\text{nano} \rightarrow \text{sln})} = \Delta H_{\text{ds}(\text{interna} \rightarrow \text{sln})} - \Delta H_{\text{superfície}} AS$$

onde $\Delta H_{\text{superfície}}$ (J.m^{-2}) é a entalpia de superfície e AS ($\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$) é a área de superfície.

A entalpia de superfície é obtida do coeficiente angular de reta quando a entalpia de dissolução da zircônia cúbica é representada graficamente em função da área de superfície. A entalpia interna ou bulk, por sua vez, é obtida do coeficiente linear da mesma relação.

A correção para as amostras pode ser feita presumindo a água energeticamente igual a água líquida ou considerando a interação real desta com a superfície. Para o carbonato a correção pode ser feita por meio de aproximações e os valores das entalpias usadas nos cálculos estão resumidos na Tabela 24. Nesse caso, a interação do carbonato e da água com a superfície é incluída na entalpia de excesso em relação a entalpia interna ou bulk. Os ciclo termodinâmico usado para corrigir a entalpia de dissolução da zircônia para o caso da superfície hidratada é descrito abaixo

onde ΔH_1 obtido das Tabelas 23-28, 30-35, 37-42 e 44-49, $\Delta H_{2,3 \text{ e } 4}$ [105], n = água total e y = carbonato total. Os valores de n e y são obtidos das Tabelas 2-5.

A correção dos valores da entalpia de dissolução subtraindo a contribuição da entalpia de adsorção de água pode ser feita com os valores da Tabela 17. O ciclo termodinâmico para essa correção pode ser representado como

$$\Delta H_7 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

onde ΔH_1 obtido das Tabelas 23-28, 30-35, 37-42 e 44-49, $\Delta H_{2,3 \text{ e } 4}$ [105], n = água total, y = carbonato total, a = água adsorvida e f = água absorvida. Os valores de n e y são obtidos das Tabelas 2-5 e os valores a e f das Tabelas 22, 29, 36, e 43.

A Tabela 18 mostra os valores das entalpias de formação/adsorção de carbonato na superfície da zircônia e de formação do oxicarbonato de ítrio. Estes valores foram usados no ciclo termodinâmico acima (ΔH_6) para subtrair a contribuição energética do carbonato na superfície dos pós de YSZ.

Tabela 18 – Valores para correção de carbonato obtidos por diferentes métodos.

Opção	$\Delta H_6 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
CED	133(15) ^ε
Adsorção de CO ₂	-51(7) [¶]
CO ₂ (278K – líquido)	-20,3(1) [*]
ZrO _{1.95} (CO ₃) _{0.05} formação	4(1) ^{**}
Y ₂ O ₂ CO ₃ formação	-150,0(1) ⁺

^ε Figura 25, [¶] Figura 101, ^{*} [105], ^{**} Apêndice I ⁺ A. Navortsky (não publicado).

Os pós nanocristalinos obtidos por meio da precipitação possuem somente água de superfície e também necessitam de correção para estas espécies. Conceitualmente, essa correção pode ser feita de duas maneiras conforme os ciclos termodinâmicos abaixo.

Superfície hidratada:

$$\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

onde $\Delta H_1 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$ é a entalpia de dissolução das amostras, $n \text{ (mol)}$ quantidade total de água e $\Delta H_{2 \text{ e } 3}$ [105].

Superfície anidra:

$$\Delta H_5 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

onde ΔH_1 (kJ mol^{-1}) é a entalpia de dissolução das amostras, n (mol) quantidade total de água e ΔH_2 e ΔH_3 [105], f (mol) quantidade de água absorvida, a (mol) quantidade de água adsorbida e ΔH_4 (kJ mol^{-1}) entalpia de adsorção de água (Tabela 17).

Conforme discutido anteriormente, o primeiro caso considera a água energeticamente igual a água líquida e o valor usado para correção é o de sua entalpia de condensação. O segundo caso considera o valor de correção como sendo a entalpia de adsorção de água.

Os valores da entalpia de superfície e da entalpia interna dos pós de YSZ obtidos por meio do método da precipitação também foram calculados a partir do coeficiente angular e linear das retas dos gráficos nas Figuras 77-80.

Fig. 77. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 8YSZ obtidas por meio do método da precipitação versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação da água.

Fig. 78. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 8YSZ obtidas por meio do método da precipitação versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de adsorção da água.

Fig. 79. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 12YSZ obtidas por meio do método da precipitação versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação da água.

Fig. 80. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 8YSZ obtidas por meio do método da precipitação versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de adsorção da água.

As entalpias de superfície para a zirconia monoclinica e tetragonal foram obtidas em trabalhos anteriores (Tabela 19) e o da zircônia cúbica com diferentes teores de ítria obtida nesse estudo.

Table 19. Entalpias de superfície previamente obtidas para os polimorfos da zircônia.

Característica	$\gamma_{\text{superfície}}(\text{J.m}^{-2})$	
	Monoclínica	Tetragonal
Hidratada	$2,9 \pm 0,3$ *	$1,02 \pm 0,05$ **
Anidra	$3,5 \pm 0,3$ *	$1,23 \pm 0,05$ +

* [96], ** [106] e + [97].

Parte II

São apresentados os resultados obtidos nos eletrólitos sólidos cerâmicos $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2\text{:Sc}_2\text{O}_3$ sinterizados.

4. 11 - Análise dilatométrica

O comportamento não isotérmico dos compactos obtidos a partir dos pós de 8YSZ e 10ScSZ sintetizados por meio das duas rotas e calcinados a 650 °C por 4h são apresentados nas Figuras 81 a 84. Todos os compactos apresentam elevada sinterabilidade e vários estágios (de 1 até 4) na taxa de densificação, que evidenciam uma correlação entre as características dos pós e dos compactos com a rota de obtenção. Estes máximos na taxa de densificação revelam que o processo de sinterização não procede em apenas um único modo como comumente observado em outros processos. Os compactos também não sinterizaram totalmente a 1400 °C.

O compacto obtido do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método dos precursores poliméricos (Figura 81) apresenta início de retração a 685 °C e três estágios de retração: o primeiro em ~ 950 °C, relacionado com a eliminação dos grupos hidroxila e carbonato da superfície, favorecendo a aproximação das partículas; o segundo, em ~ 1323 °C, atribuído a sinterização intrapartícula; e o terceiro, em ~ 1458 °C, com a eliminação de poros interpartícula.

Fig. 81. Comportamento de sinterização não isotérmica do compacto a verde obtido do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 650 °C por 4h.

O compacto obtido do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método da poliacrilamida (Figura 82) apresenta início de retração a 714 °C e quatro estágios de retração. O primeiro estágio em ~ 769 °C e o segundo em ~ 874 °C, relacionados com a eliminação dos grupos hidroxila e carbonato da superfície, respectivamente. O terceiro estágio é atribuído a sinterização intrapartícula, aparece em ~ 1000 °C e o quarto estágio, atribuído a eliminação de poros interpartícula, em ~ 1120 °C.

Fig. 82. Comportamento de sinterização não isotérmico do compacto a verde obtido do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método do método da poliacrilamida e calcinado a 650 °C por 4h.

Comparando os resultados de comportamento não isotérmico nas Figuras 81 e 82 verifica-se que a taxa de retração linear é maior para o compacto obtido por meio do método da poliacrilamida do que para o compacto obtido por meio dos precursores poliméricos. Isto se deve ao fato do pó obtido por meio do método da poliacrilamida possuir maior quantidade de grupos hidroxila e carbonato na superfície. Além disso, o compacto obtido por meio da rota dos precursores poliméricos apresenta somente um estágio de retração relacionado à eliminação de grupos de superfície e o obtido por meio da rota da poliacrilamida apresenta dois estágios, o que evidencia a diferença de superfície química para pós obtidos por rotas sintéticas diferentes. Verifica-se também que as temperaturas de sinterização intrapartícula e de eliminação de poros interpartícula são menores para os compactos obtidos por meio da rota da poliacrilamida. Este resultado é

conseqüente de uma menor distância interpartícula ou menor porosidade para os compactos obtidos por meio desta rota.

O compacto obtido do pó de 10ScSZ sintetizado por meio do método dos precursores poliméricos (Figura 83) apresenta início de retração a 670 °C e três estágios de retração. O primeiro estágio em torno de 744 °C relacionado a eliminação dos grupos hidroxila e carbonato da superfície. O segundo estágio em torno de 1184 °C relacionado a sinterização intrapartícula e o terceiro estágio em torno de 1324 °C a eliminação de poros interpartícula.

Fig. 83. Comportamento de sinterização não isotérmica do compacto a verde obtido do pó de 10ScSZ sintetizado por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 650 °C por 4h.

O compacto obtido do pó de 10ScSZ sintetizado por meio do método da poliacrilamida (Figura 84) apresenta início de retração a 655 °C e três estágios de retração. O primeiro estágio em torno de 775 °C relacionado a eliminação dos grupos hidroxila e carbonato da superfície. O segundo estágio em torno de 1000 °C relacionado a sinterização intrapartícula e o terceiro estágio em torno de 1335 °C a eliminação de poros interpartícula.

Fig. 84. Comportamento de sinterização não isotérmico do compacto a verde obtido do pó de 10ScSZ sintetizado por meio do método da poliacrilamida e calcinado a 650 °C por 4h.

Os compactos obtidos dos pós de 10ScSZ preparados por meio da rota da poliacrilamida (Figura 84) e dos precursores poliméricos (Figura 83) também apresentam diferente comportamento não isotérmico de retração. Pode-se observar que o compacto obtido por meio da rota da poliacrilamida também apresenta taxa de retração linear maior e menores temperaturas de sinterização intrapartícula e de eliminação de poros interpartícula devido possuir maior quantidade de grupos na superfície maior área de superfície específica, menor diâmetro médio de aglomerados e também por apresentar aglomerados fracos que favorecem a acomodação durante a etapa de conformação e compactação.

O compacto obtido do pó comercial T8Y (Figura 85) apresenta início de retração a 1017 °C e único estágio de sinterização com taxa máxima de densificação a 1357 °C. Comparando os resultados de dilatometria, verifica-se que os compactos preparados de pós obtidos por meio das rotas químicas sinterizam a temperaturas inferiores ao compacto obtido do pó comercial T8Y.

Fig. 85. Comportamento de sinterização não isotérmico do compacto a verde obtido do pó comercial T8Y.

4.12 - Espectroscopia de impedância (EI) durante densificação (Z in situ)

Os compactos cilíndricos dos pós de 10ScSZ e 8YSZ, obtidos por meio do método da poliácridamida e por meio do método dos precursores poliméricos, foram analisados por espectroscopia de impedância durante o processo de sinterização entre 200 °C e 1400 °C.

As Figuras 86, 87, 88, 89 e 90 mostram os diagramas de impedância $[-Z''(\omega) \times Z'(\omega)]$. Os semicírculos representam a contribuição total devida aos grãos (alta frequência - intragranular) mais a contribuição do contorno de grão (baixa frequência - intergranular). Estes semicírculos não podem ser separados, ou seja, apresentam uma única contribuição dos mecanismos de transporte de portadores de carga quando o material apresenta interfaces não muito bem definidas, as respostas no domínio de frequência são contínuas ou muito próximas. A resistência total foi determinada por meio de um programa matemático que analisou o semicírculo gerado na análise. A resistência elétrica diminui com o aumento da temperatura. Este resultado era esperado devido os seguintes fatores: a condução elétrica é um processo termicamente ativado e depende de uma função exponencial da temperatura; o volume de poros, que contribui para o aumento da

resistividade, diminui com o aumento da temperatura, ou seja, o processo de sinterização é basicamente inversamente proporcional à resistividade elétrica.

Fig. 86. Diagramas de impedância durante a sinterização de corpos cerâmicos de 10ScSZ, obtidos por meio do método da poliacrilamida.

Fig. 87. Diagramas de impedância durante a sinterização de corpos cerâmicos de 10ScSZ, obtidos por meio do método dos precursores poliméricos.

Fig. 88. Diagramas de impedância durante a sinterização de corpos cerâmicos de 8YSZ, obtidos por meio do método da poliácridamida.

Fig. 89. Diagramas de impedância durante a sinterização de corpos cerâmicos de 8YSZ, obtidos por meio do método dos precursores poliméricos.

Fig. 90. Diagramas de impedância durante a sinterização de corpos cerâmicos de 8YSZ, obtidos a partir do pó comercial (Tosoh 8Y).

A Figura 91 mostra a dependência da resistência elétrica total com a temperatura de sinterização para os compactos cilíndricos dos pós de 10ScSZ, 8YSZ e T8Y. Esses valores foram obtidos durante o tratamento térmico de sinterização. Não foram feitas as correções para a variação do fator geométrico (há retração diametral e da espessura da amostra) e para a variação da resistência elétrica com a temperatura (proporcional ao fator de Boltzmann $\exp(E/kT)$). Esses resultados são portanto qualitativos e servem para comparação entre amostras de eletrólitos sólidos de diferentes composições. Os pontos da curva RxT para o corpo de prova obtido do pó comercial T8Y apresentam menores valores de resistência elétrica por causa de sua elevada sinterabilidade. As curvas RxT para os corpos de prova dos pós de 10ScSZ obtidos por meio dos métodos da poliácridamida e dos precursores poliméricos são similares. Esta similaridade pode ser observada também para os corpos de prova obtidos dos pós de 8YSZ. O decréscimo dos valores de resistência elétrica dos compactos de 10ScSZ é maior do que o das amostras dos pós de 8YSZ. Isto é devido a propriedade intrínseca do material, ou seja, o compacto de 10ScSZ possui maiores valores de condutividade elétrica do que o de 8YSZ. No entanto, essa comparação não é satisfeita quando os resultados do compacto de 10ScSZ são comparados com os de T8Y. As rotas sintéticas empregadas na obtenção de 10ScSZ

e 8YSZ produziram pós com aglomerados irregulares que prejudicaram a compactação, gerando maiores espaços vazios que não contribuíram para a sinterização. Portanto, posteriormente as essas medidas elétricas, fez-se o uso do moinho atritor para a cominuição dos pós e a otimização da acomodação dos aglomerados durante a compactação e o favorecimento da sinterização.

Fig. 91. Variação da resistência com a temperatura dos compactos de pós de 10ScSZ e 8YSZ obtidos por meio dos métodos dos precursores poliméricos e da poliacrilamida; T8Y: comercial.

Os compactos cilíndricos que foram submetidos à análise por espectroscopia de impedância durante o processo de sinterização entre 200 °C e 1400 °C, foram analisados por espectroscopia de impedância entre 200 °C e 600 °C.

As Figuras 92-97 também mostram os diagramas de impedância, compostos neste caso por dois semicírculos. O primeiro semicírculo medido a altas frequências, interceptando a origem, é associado às propriedades intragranulares do eletrólito. Isto é confirmado por meio da determinação da capacitância do grão $C_g = 1/(2\pi f_{0g} R_g)$. O valor de f_{0g} é determinado no ápex do semicírculo e o valor de R_g na intersecção do semicírculo com o eixo Z' na região de menor frequência. O valor da capacitância determinado a partir do diagrama de impedância pode ser usado para a identificação da natureza do processo

de relaxação. Os valores de capacitância entre 10^{-11} e 10^{-12} F cm⁻¹ correspondem à capacitância dos grãos [107]. Na região de baixas frequências, alguns pontos revelam a presença de outro semicírculo devido ao bloqueio de portadores de cargas nos contornos de grão. O valor estimado para esta capacitância associada C_{cg} (cg-contorno de grão) é de aproximadamente 6×10^{-8} F.cm⁻¹, valor típico de capacitância do contorno de grão. Como esperado, os valores de resistividade diminuem com o aumento da temperatura.

Fig. 92. Diagramas de impedância do eletrólito 10ScSZ obtido por meio do método da poliacrilamida, que foi submetido ao estudo de sinterização.

Fig. 93. Diagramas de impedância do eletrólito 10ScSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos, que foi submetido ao estudo de sinterização.

Fig. 94. Diagramas de impedância do eletrólito 8YSZ, obtido por meio do método da poliácridamida, que foi submetido ao estudo de sinterização.

Fig. 95. Diagramas de impedância do eletrólito 8YSZ, obtido por meio do método dos precursores poliméricos, que foi submetido ao estudo de sinterização.

Fig. 96. Diagramas de impedância do eletrólito T8Y, obtido obtido a partir do pó comercial, que foi submetido ao estudo de sinterização.

Na Figura 97 estão os diagramas de impedância dos eletrólitos que foram submetidos ao estudo de sinterização e posteriormente analisados por espectroscopia de impedância a 450 °C . O eletrólito T8Y apresenta menor valor de resistividade elétrica total. O semicírculo a baixas frequências é o menor comparado com os outros. Isto se

deve em parte à pequena quantidade de poros pois os poros contribuem para o aumento da resistividade elétrica na região do contorno de grão. No entanto, o semicírculo a altas frequências de 10ScSZ é menor do que o do eletrólito T8Y. Os valores da resistividade elétrica do grão para os eletrólitos de 10ScSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida, por meio do método dos precursores poliméricos e a partir do pó comercial foram 562 Ohm.cm, 280 Ohm.cm e 2454 Ohm.cm, respectivamente. Esta diferença entre os valores das resistividades é coerente, pois o eletrólito 10ScSZ apresenta valor de condutividade elétrica maior do que o de 8YSZ. O semicírculo a altas frequências do eletrólito de 10ScSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos é menor do que o do eletrólitos obtido por meio do método da poliacrilamida. Este resultado está relacionado com a presença de poros intragranulares, que contribuem para o aumento da resistividade elétrica. Nota-se para esta comparação entre rotas sintéticas que o semicírculo a baixas frequências do eletrólito de 10ScSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos também é menor do que o do eletrólito obtido por meio do método da poliacrilamida. Esse semicírculo a baixas frequências evidencia a maior quantidade relativa de poros e a ausência de pescoços formados durante o tratamento térmico para o eletrólito de 10ScSZ obtido por meio do método da poliacrilamida. A presença de poros e a ausência de pescoços intergrão devido a baixa sinterização de 10ScSZ obtido por meio do método da poliacrilamida concordam com os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados da baixa sinterização de 10ScSZ estão simplesmente relacionados ao estado inicial do pó, ou seja, quanto melhor o arranjo geométrico entre os aglomerados de partículas do pó durante a compactação, melhor será o processo de sinterização e maior será a densidade final da cerâmica. Esse arranjo inicial dos aglomerados de partículas pode ser observado nos resultados de granulometria a laser. Neste resultado (Figura 40, tempo de moagem igual a 0 min) há dois modos de distribuição de aglomerados para o pó de 10ScSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos. Esta distribuição é composta por grande quantidade de aglomerados de diâmetros equivalentes menores e uma menor quantidade de aglomerados de diâmetros equivalentes maiores, como resultado os aglomerados menores ocuparão os espaços vazios deixados pelos aglomerados maiores e conseqüentemente o corpo de prova obtido da compactação do pó possuirá maior densidade a verde. O caso contrário é observado para o pó de 10ScSZ (Figura 37, tempo

de moagem igual a 0 min), no qual os aglomerados maiores estão em maior proporção que os aglomerados menores, e como consequência os aglomerados maiores deixaram espaços vazios que não foram totalmente ocupados pelos aglomerados menores e, conseqüentemente, o corpo de prova obtido da compactação do pó possuirá menor densidade a verde. Também comparando os semicírculos dos eletrólitos de 8YSZ obtidos por ambos os métodos, nota-se um melhor comportamento elétrico (menor resistividade elétrica) para aqueles obtidos por meio do método da poliacrilamida. Isto também está relacionado com os estado inicial dos pós. Neste caso o método da poliacrilamida produziu aglomerados com três modos de distribuição, sendo o modo de distribuição em maior proporção constituído de aglomerados maiores e os outro dois por aglomerados menores, em ordem decrescente. No entanto, observa-se que o pó obtido por meio do método dos precursores poliméricos apresentou um único modo de distribuição.

Fig. 97. Diagramas de impedância dos eletrólitos sólidos obtidos por diferentes métodos que foram submetidos ao estudo de sinterização (Z in situ) e posteriormente analisados por espectroscopia de impedância a 450°C .

Na Figura 98 estão os gráficos de Arrhenius da resistividade total dos corpos cerâmicos de 10ScSZ e 8YSZ submetidos ao estudo de sinterização (Z in situ) e

posteriormente analisados por espectroscopia de impedância. As energias de ativação térmica E_a (Tabela 18) foram obtidas a partir do coeficiente angular das retas após linearização de equação:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

na qual ρ é a resistividade elétrica a uma temperatura absoluta T , ρ_0 o fator pré-exponencial, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. As retas são paralelas evidenciando o mesmo mecanismo de transporte de portadores de carga e os valores da energia de ativação (Tabela 18) correspondem aos reportados em trabalhos publicados para sistemas de zircônia estabilizada.

Fig. 98. Gráficos de Arrhenius para a resistividade total dos corpos cerâmicos obtidos por diferentes métodos, que foram submetidos ao estudo de sinterização (Z in situ) e posteriormente analisados por espectroscopia de impedância.

Tabela 18 – Valores da energia de ativação obtidos dos gráficos de Arrhenius.

Método de obtenção	Composição	Energia de ativação (eV)
Precusores Poliméricos	10ScSZ	1,2
Precusores Poliméricos	8YSZ	1,1
Poliacrilamida	10ScSZ	1,3
Poliacrilamida	8YSZ	1,0
Comercial	8YSZ	1,0

Na Figura 99 estão os gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica dos grãos de 10ScSZ e 8YSZ submetidos ao estudo de sinterização (Z in situ). Os valores de energia de ativação térmica E_a estão na Tabela 19. Pode-se observar as mesmas diferenças nos valores de resistividade elétrica observadas e discutidas na Figura 98. No entanto os eletrólitos de 10ScSZ apresentam uma variação significativa da resistividade elétrica em torno de 450 °C, relacionada com a transição da fase de romboédrica para cúbica.

Fig. 99. Gráficos de Arrhenius para as resistividades dos grãos dos corpos cerâmicos obtidos por diferentes métodos que foram submetidos ao estudo de sinterização (Z in situ) e posteriormente analisados por espectroscopia de impedância.

Tabela 19 – Valores da energia de ativação obtidos dos gráficos de Arrhenius (Figura 85).

Método de obtenção	Composição	Energia de ativação (eV)
Precusores Poliméricos	10ScSZ	0,8
Precusores Poliméricos	8YSZ	0,9
Poliacrilamida	10ScSZ	0,8
Poliacrilamida	8YSZ	0,9
Comercial	8YSZ	0,9

A condutividade total de um material policristalino pode ser separada em dois componentes principais: condutividade do grão e condutividade das interfaces. O primeiro componente depende da mobilidade dos portadores de carga no grão (intragranular), enquanto que o segundo componente depende principalmente do bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão (intergranular). A condutividade do grão pode diminuir por meio do bloqueio dos portadores de carga resultantes de defeitos na microestrutura, poros ou inclusões de fases secundárias. Os portadores de carga podem permear livremente através dos contornos de grão ou podem ser bloqueados em determinadas áreas destes contornos. Dois parâmetros de bloqueio foram definidos: o fator de bloqueio de resistência α_R e o fator de frequência α_f . O fator de bloqueio α_R é definido como a quantidade de portadores de carga bloqueados nos contornos de grão e é determinado por meio dos diagramas de impedância dividindo a resistividade do contorno de grão pela resistividade total. Esse parâmetro é diretamente proporcional à superfície intergranular. O outro parâmetro de bloqueio, fator de frequência α_f , é definido como a razão das frequências características da resistividade do contorno de grão em relação à da resistividade do grão. Essas frequências são obtidas no apex dos semicírculos dos diagramas de impedância. Foi mostrado que o fator de frequência é proporcional à distância média intergranular [108]. O produto do fator de bloqueio de resistência pelo fator de frequência é, portanto, proporcional ao volume intergranular ou, em primeira aproximação, ao volume de poros [109].

Os fatores de bloqueio foram determinados para os compactos dos pós de 8YSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida, como mostra a Figura 100. Até 1400 °C há uma diminuição constante da área intergranular (proporcional a α_R) enquanto que o espaçamento intergranular (proporcional a α_f) permanece constante. A partir de 1400 °C, ainda com a diminuição da área interfacial, se inicia a aproximação entre os grãos com a diminuição do espaçamento intergranular. Esse resultado indica que durante o processo de sinterização até 1400 °C, a densificação é principalmente governada por eliminação de interfaces (densidade de contornos de grão) e acima desta temperatura há uma redução no tamanho de poros. Este resultado é uma evidência da possibilidade de utilização da técnica de espectroscopia de impedância não somente no estudo de sinterização em eletrocerâmicas policristalinas, mas também na avaliação de parâmetros microestruturais como distância média grão-grão e área média de contato grão-grão.

Fig. 100. Dependência de α_R , α_f e $\alpha_R\alpha_f$ com a temperatura de tratamento térmico de sinterização de compactos de pós de 8YSZ preparados por meio do método da poliacrilamida.

4. 13 - Análise por microsonda eletrônica

As Tabelas 20-21 mostram os resultados e análise química quantitativa dos pós densificados de YSZ obtidos por diferentes métodos. Os valores de x, y e z (mol) determinados para a fórmula estequiométrica $Zr_xY_yO_z$ foram usados nos cálculos desse trabalho. As composições obtidas para os eletrólitos cerâmicos 8YSZ e 12YSZ foram próximas das nominais ($Zr_{0,852}Y_{0,148}O_{1,926}$) e ($Zr_{0,786}Y_{0,214}O_{1,893}$).

Tabela 20 – Análise química quantitativa por microsonda eletrônica dos corpos cerâmicos de 8YSZ obtidos por meio de diferentes métodos e densificados a 1500 °C por 48 h.

Método	Zr (mol)	Y (mol)	O (mol)
Precipitação	0,861(4)	0,140(3)	1,93(1)
Precusores Poliméricos	0,85(1)	0,147(4)	1,93(1)
Poliacrilamida	0,86(1)	0,144(4)	1,93(1)

Tabela 21 – Análise química quantitativa por microsonda eletrônica dos corpos cerâmicos de 12YSZ obtidos por meio de diferentes métodos e densificados a 1500 °C por 48 h.

Método	Zr (mol)	Y (mol)	O (mol)
Precipitação	0,791(7)	0,21(1)	1,90(1)
Precusores Poliméricos	0,786(5)	0,214(4)	1,89(1)
Poliacrilamida	0,787(2)	0,213(2)	1,894(5)

4. 14 - Difração de raios X (DRX)

No método dos precursores poliméricos, os cilindros obtidos da compactação dos pós de YSZ com diferentes teores de Y_2O_3 foram sinterizados a $1600^\circ C$ por 1 h e analisados por difração de raios X como ilustra a Figura 101. Todos os eletrólitos de YSZ com teores de 8 a 12 mol% de Y_2O_3 estão na fase cúbica.

Fig. 101. Difrátogramas de raios X de $ZrO_2:Y_2O_3$ com diferentes teores de Y_2O_3 obtidos pelo método dos precursores poliméricos e sinterizados a $1600^\circ C$ por 1 h.

Os resultados de difração de raios X de $ZrO_2:Y_2O_3$ sinterizados a $1600^\circ C$ por 1 h com diferentes teores de Y_2O_3 , a partir de pós de YSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida estão na Figura 102. Todos apresentam a fase cúbica .

Fig. 102. Difrátogramas de raios X de $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de Y_2O_3 obtidos pelo método da poliacrilamida e sinterizados a 1600 °C por 1 h.

A Figura 103 mostra os difratogramas de raios X de $\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$ sinterizados a 1600 °C por 1 h. Pós preparados pelos métodos da poliacrilamida e dos precursores poliméricos. Ambas as rotas químicas resultaram na obtenção do composto de interesse com fase cúbica.

Fig. 103. Difratomogramas de raios X de $\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$ sinterizados a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h obtidos pelos métodos dos precursores poliméricos e da poliacrilamida.

A Figura 104 mostra os difratogramas de raios X para os eletrólitos de ScSZ com teores de 8 a 12 mol% de Sc_2O_3 obtidos por meio do método dos precursores poliméricos e sinterizados a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Nota-se a presença da fase desejada (cúbica) para os eletrólitos de ScSZ com teores de 8 e 10 mol% de Sc_2O_3 . No entanto, o eletrólito de 12ScSZ (12 mol de Sc_2O_3) apresenta a fase secundária romboédrica.

Fig. 104. Difratogramas de raios X de $\text{ZrO}_2\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de Sc_2O_3 obtidos pelo método dos precursores poliméricos e sinterizados a 1600 °C por 1 h.

Foram feitas análises de DRX (Figura 105) para os cilindros de ScSZ, com teores de 8 a 12 mol% de Sc_2O_3 , obtidos por meio do método da poliacrilamida e sinterizados a 1600 °C por 1 h. Pode-se notar a presença da fase cúbica para todas as composições. No

entanto, os eletrólitos de composições de 10 e 12 mol% de Sc_2O_3 apresentam a fase secundária romboédrica. Observa-se também a diminuição do pico de difração principal para os teores 10 mol% e 12 mol% de escândio. Isto é devido o pico principal ser inversamente proporcional ao coeficiente de absorvidade vezes a densidade eletrônica da fase secundária.

Fig. 105. Difratogramas de raios X de $\text{ZrO}_2\text{:Sc}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de Sc_2O_3 obtidos pelo método da poliacrilamida e sinterizados a 1600 °C por 1 h.

Os cilindros obtidos da compactação dos pós de 10ScSZ preparados por meio dos métodos dos precursores poliméricos e da poliacrilamida foram sinterizados a 1600 °C por 1 h e analisados por difração de raios X, Figura 106. Nota-se a presença da fase desejada (cúbica) [110] para o eletrólito obtido por ambos os métodos, porém acompanhada das fase secundária (romboédrica) [111] para o eletrólito obtido por meio do método da poliacrilamida.

Fig. 106. Difrátogramas de raios X de ZrO_2 :10 mol% Sc_2O_3 sinterizados a 1600 °C por 1 h obtidos pelos métodos dos precursores poliméricos e da poliacrilamida.

4. 15 - Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura de fratura dos corpos cerâmicos de 10ScSZ obtidos a partir dos pós, preparados por meio dos métodos dos precursores poliméricos e da poliacrilamida e submetidos ao estudo por espectroscopia de impedância, foi observada por microscopia eletrônica de varredura, Figura 107. Para efeito de comparação, a microestrutura da fratura do eletrólito T8Y submetido ao estudo de espectroscopia de impedância também foi observada por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 107a mostra que o eletrólito obtido a partir do pó comercial T8Y apresenta grãos quase que completamente sinterizados, mas com a presença de grande quantidade de poros com tamanho médio estimado de 0,05 μm . Na Figura 107b observa-se que o eletrólito de 10ScSZ obtido por meio do método dos precursores poliméricos é constituído de grãos de formas irregulares e parcialmente sinterizados em sítios separados. Há também grande quantidade de poros. A Figura 107c mostra que o eletrólito de 10ScSZ obtido por meio do método da poliacrilamida é constituído de grãos de formas regulares com tamanho médio de 0,3 μm . Nesta mesma figura observam-se poros intergranulares e intragranulares sem formação substancial de pescoços, evidenciando sinterização mínima entre eles.

A porosidade elevada e a sinterização incompleta para o eletrólito de 10ScSZ obtido por meio dos métodos dos precursores poliméricos e da poliacrilamida são resultado da distribuição geométrica irregular dos aglomerados de partículas durante a compactação dos pós; portanto, os pós que são obtidos por rotas que envolvem tratamentos que liberam relativamente grandes quantidades de energia, requerem processos que minimizem estes efeitos. Por exemplo, o pó comercial de 8YSZ (Tosoh), que é preparado por meio de síntese hidrotérmica, também é processado após sua obtenção para garantir um produto de alta eficiência para sinterização [112].

(a)

(b)

(c)

Fig. 107. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura das amostras submetidas ao estudo de sinterização por espectroscopia de impedância: **(a)** T8Y obtido a partir do pó comercial; **(b)** 10ScSZ obtido pelo método dos precursores poliméricos ; **(c)** 10ScSZ obtido pelo método da poliacrilamida.

4. 16 - Espectroscopia de impedância (EI)

A Figura 108 mostra as representações de impedância, $-Z'' \times Z'$, diagrama de Nyquist, dos eletrólitos de 10ScSZ obtidos pelos métodos da poliacrilamida e dos precursores poliméricos. Os diagramas de impedância na faixa eletrolítica de materiais policristalinos com tamanho de grão da ordem de micrometros, apresentam semicírculos para baixas e altas frequências, relacionados às contribuições dos contornos de grão (intergranular) e dos grãos (intragranular), respectivamente.

Fig. 108. Diagramas de impedância de $ZrO_2:10 \text{ mol\% } Sc_2O_3$ e $ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ comercial medidas a $300^\circ C$ após análise dilatométrica.

A resistividade elétrica (Tabela 26) foi determinada por meio do ajuste do semicírculo entre 10 kHz e 10 MHz. O eletrólito sólido obtido por meio do método da poliacrilamida apresenta menor valor de resistividade. O maior valor de resistividade elétrica do eletrólito preparado pelo método dos precursores poliméricos é resultado da alta porosidade no material, resultante da presença de aglomerados fortes nos pós precursores que durante a etapa de conformação do corpo cerâmico impedem o empacotamento otimizado dos pós. A resistividade elétrica depende da porosidade entre amplos limites [113]. Estes limites são idealizados como capacitores de placas paralelas. Portanto a alta resistividade (baixa condutividade) da porosidade está em série com o

sólido por onde ocorrerá passagem do fluxo elétrico. Este modelo pode ser representado através da equação:

$$\rho_T = f_s \rho_s + f_p \rho_p \quad (3)$$

onde ρ_T é a resistividade total, ρ_s é a resistividade da fase sólida, ρ_p é a resistividade do poro e f é a fração em volume para cada fase.

Tabela 26 – Resistividade elétrica dos eletrólitos de ScSZ medidas a 300 °C após análise dilatométrica.

Rota de obtenção	Resistividade (kOhm.cm)
Precusores poliméricos (Pechini)	23,0
Poliacrilamida	7,8
T8Y	22,1
Coprecipitação*	64,9

* 7,8ScSZ obtido por meio de precipitação simultânea de cátions e analisado a 350 °C [114].

4. 17 - Densidade aparente

A Tabela 27 mostra os valores da porcentagem da densidade teórica para os compactos obtidos de pós de 8YSZ e 10ScSZ calcinados a 650 °C por 4h, compactados e sinterizados a 1600 °C por 1h. Pode-se observar que os compactos sinterizados obtidos por meio do método da poliacrilamida apresentaram melhor densidade. Estes resultados eram esperados e condizem com os resultados obtidos da análise por espectroscopia de impedância, com a dilatometria e principalmente com a análise dos pós precursores. Os valores mais baixos da densidade aparente para os corpos cerâmicos obtidos pelo método dos precursores poliméricos são consequência dos fortes aglomerados formados na etapa de calcinação.

Tabela 27 – Porcentagem da densidade teórica para os compactos sinterizados a 1600 °C por 1 h, preparados por meio de duas rotas químicas.

Rota de obtenção	Composição	Porcentagem da densidade teórica*
Poliacrilamida	8YSZ	89,1
Precursores poliméricos	8YSZ	87,1
Poliacrilamida	10ScSZ	94,6
Precursores poliméricos	10ScSZ	88,9

*Densidades teóricas de 5,96 g cm⁻³ para 8YSZ [115] e 5,7 para 10ScSZ g cm⁻³ [116].

A Tabela 28 mostra os valores da porcentagem da densidade teórica para os compactos obtidos de 10ScSZ calcinados a 650 °C por 4h, processados e não processados em atritor, compactados e sinterizados a 1600 °C por 1h. Os compactos sinterizados obtidos por meio do método da poliacrilamida e os compactos sinterizados obtidos dos pós que foram processados em atritor apresentam maior porcentagem de densidade teórica.

De acordo com o conceito da termodinâmica, os efeitos da interface sólido-gás na força intrínseca ΔE (energia superfluída de superfície) de sinterização pode ser aproximadamente estimada como [117]:

$$\Delta E = \gamma_{ES} \times M \times S_{AE} = 6 \times 10^3 \gamma_{ES} MM / \rho_t / d \quad (4)$$

onde γ_{ES} é a energia superficial da interface sólido-gás (J.m⁻²), M é a massa molar (g.mol⁻¹), S_{AE} é a área de superfície específica (m².g⁻¹), ρ_t é a densidade teórica da solução sólida do óxido (g.cm⁻³), e d é o diâmetro equivalente da partícula. Os pós de 10ScSZ possuem valores de d equivalentes e portanto o único termo que apresenta variação após o processo de moagem é γ_{ES} . O processamento do pó no moinho atritor diminuiu a extensão dos aglomerados que consequentemente provocou o aumento da energia superficial sólido-gás que conduziu para a densificação do material.

A segunda razão para elevada densidade para os pós processados em atritor é o baixo estado de aglomeração do pó processado em atritor que formou compactos à verde

com elevada homogeneidade e microestrutura de poros muito pequena. A estrutura de poros pequenos e homogêneos é essencial para produzir alta atividade de sinterização, de acordo com a teoria de sinterização [64]. Portanto, a alta homogeneidade do compacto à verde com poros muito pequenos, beneficiada do baixo estado de aglomeração do pó, contribuiu para alta densidade final da cerâmica.

Tabela 28 – Porcentagem da densidade teórica para os compactos sinterizados a 1600 °C por 1 h, preparados por meio de duas rotas químicas com ou sem moagem em atritor.

Rota de obtenção	Moagem	Porcentagem da densidade teórica [*]
Poliacrilamida	Sim	99,4
Poliacrilamida	Não	94,2
Pechini	Sim	97,0
Pechini	Não	88,6

^{*}Densidades teóricas de 5,7 g cm⁻³ para 10ScSZ g cm⁻³ [116].

5 - CONCLUSÕES

Foram sintetizados e caracterizados pós dos seguintes materiais cerâmicos para células a combustível de óxido sólido:

Eletrólitos sólidos de $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ e $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$, $0,15 \leq x \leq 0,21$, por meio dos métodos da poliacrilamida (**pela primeira vez**) e dos precursores poliméricos.

Eletrólitos sólidos de $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, $x = 0,15$ e $0,21$, por meio método da precipitação simultânea de cátions.

Os principais resultados mostram que:

O método da poliacrilamida apresenta as seguintes vantagens, relativamente ao método dos precursores poliméricos: i) pós com menor estado de aglomeração e ii) a preparação de grande quantidade de géis estáveis por longo tempo de armazenamento à temperatura e pressão ambientes, apropriados para produção industrial em larga escala.

Foi detectada uma espécie de carbonato orgânico na decomposição exotérmica dos pós de eletrólitos sólidos cerâmicos sintetizados por via úmida orgânica.

Foi determinada, por meio da avaliação de parâmetros (fatores de bloqueio e de frequência) obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância *durante* a sinterização de eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia estabilizada com 8 mol% ítria, a temperatura na qual se inicia o processo de diminuição da distância intergranular (1400 °C).

Foram determinados experimentalmente (**pela primeira vez**) a entalpia de adsorção de água e a entalpia de superfície dos pós nanométricos de composição $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, $x = 0,15$ e $0,21$.

Foram também sintetizados os compostos $\text{NiO}:\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x/2}$, $\text{M} = \text{Y}$ e Sc , e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, ânodo e catodo, respectivamente, de células a combustível de óxido sólido.

Sugestão de trabalhos:

Estudar a relação entre as entalpias de contorno de grão de pós nanométricos de zircônia estabilizada com ítria com diferentes tamanhos médios de partícula (avaliados por microscopia eletrônica de transmissão) e os estágios de sinterização de compactos destes pós (avaliados por medidas simultâneas de dilatometria e de espectroscopia de impedância).

Elaborar a montagem de células a combustível planares unitárias suportadas no ânodo utilizando os pós nanométricos de zircônia estabilizada com escândio (ScSZ) obtidos pelos métodos da poliacrilamida e dos precursores poliméricos, tendo como ânodo ScSZ-Ni e como cátodo $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$. Determinar os parâmetros de operação das células na faixa de temperaturas entre 600 e 1000 °C: potencial de circuito aberto e curvas tensão-corrente.

Estudar os processos de sinterização (por dilatometria e espectroscopia de impedância) em eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia estabilizada com ítria usando compactos de pós livres de espécies adsorvidas, após estudos de calorimetria.

REFERÊNCIAS

- [1] A. J. Moulson, J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, properties and application*, Springer, New York (1990).
- [2] N. Setter, R. Waser, *Acta Mater.* **48** (2000) 151.
- [3] R. M. Dell, A. Hoper, *Solid Electrolytes*, Eds. P. Hagenmuller, W. Van Gool, New York (1978) 291.
- [4] E. C. Subbarao, *Solid electrolytes and their applications*, Plenum Press, New York (1980).
- [5] *Science and Technology of Zirconia I*, *Adv. Ceram.*, Eds. A. H. Heuer, L. W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, USA, vol. 3 (1981).
- [6] *Science and Technology of Zirconia II*, *Adv. Ceram.*, Eds. N. Claussen, M. Rühle, A. H. Heuer, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, USA, vol. 12 (1984).
- [7] *Science and Technology of Zirconia III*, *Adv. Ceram.*, Eds. S. Somiya, N. Yamamoto, H. Yanagida, Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, USA, vol. 24 (1988).
- [8] *Science and Technology of Zirconia V*, Eds. S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, R. H. J. Hannick, Technomic, Lancaster, UK (1993).
- [9] R. Muccillo, N. H. Saito, E. N. S. Muccillo, *Mater. Lett.* **25** (1995) 165.
- [10] C. W. Tanner, A. V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1386.
- [11] E. V. Tsipis, V. V. Kharton, *J. Solid State Electrochem.* **12** (2008) 1039.
- [12] D. Z. Florio, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, *Cerâmica* **50** (2004) 275.
- [13] *Fuel Cell Handbook*, 6th Ed., US Department of Energy, Morgantown, WV (2002).
- [14] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 563.
- [15] J. T. S. Irvine, D. P. Fagg, J. Labrincha, F. M. B. Marques, *Catal. Today* **38** (1997) 467.
- [16] N. Q. Minh, T. Takahashi, *Science and technology of ceramic fuel cells*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1995).
- [17] S. C. Singhal, *Mater. Res. Soc. Bull.* **25** (2000) 16.
- [18] O. Yamamoto, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2423.
- [19] B. C. H. Steele, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 1053.
- [20] J. P. P. Huijsmans, *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.* **5** (2001) 317.

- [21] V. N. Chebotin, M. V. Perfiliev, *Electrochemistry of solid electrolytes*, Technical Information Center, US Department of Energy, Oak Ridge, USA (1978).
- [22] K. Kinoshita *Electrochemical oxygen technology*. Wiley, New York, USA (1992).
- [23] H. J. M. Bouwmeester, A. J. Burggraaf, Dense ceramic membranes for oxygen separation, in: A. J. Burggraaf, L. Cot (Eds.), *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1996) 435-528.
- [24] D. Sarantaridis, A. Atkinson, *Fuel Cells* **7** (2007) 246.
- [25] T. Iida, M. Kawano, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) B234.
- [26] S. Li, S. Wang, H. Nie, T. L. Wen, *J. Solid State Electrochem.* **11** (2007) 59.
- [27] G. B. Jung, K. F. Lo, S. H. Chan, *J. Solid State Electrochem.* **11** (2007) 1435.
- [28] J.-H. Lee, J.-W. Heo, D.-S. Lee, J. Kim, G.-H. Kim, H.-W. Lee, H. S. Song, J.-H. Moon, *Solid State Ionics* **158** (2003) 225.
- [29] E. V. Tsipis, V. V. Kharton, *J. Solid State Electrochem.* **12** (2008) 1367.
- [30] S. F. Palguez, V. K. Gilderman, V. I. Zemtsov, *High-temperature oxide electronic conductors for electrochemical devices*, Nauka, Moscow, Russia (1990).
- [31] V. V. Kharton, E. N. Naumovich, A. A. Vecher, *J. Solid State Electrochem.* **3** (1999) 61.
- [32] S. B. Adler, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 4791.
- [33] L. Blum, W. A. Meulenbergh, H. Nabielek, R. Steinberger-Wilckens, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2** (2005) 482.
- [34] S. Rambert, A. J. McEvoy, K. Barthel, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 921.
- [35] F. Tietz, W. Fischer, T. Hauber, G. Mariotto, *Solid State Ionics* **100** (1997) 289.
- [36] B. C. H. Steele, A. Heinzl, *Nature* **414** (2001) 345.
- [37] Y. J. Leng, S. H. Chan, K. A. Khora, S. P. Jiang, P. Cheang, *J. Power Sources* **117** (2003) 26.
- [38] P. Mondal, A. Klein, W. Jaegermann, H. Hahn, *Solid State Ionics* **118** (1999) 331.
- [39] O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, *Solid State Ionics* **79** (1995) 137.
- [40] J. A. Varela, *Apostila: Processos químicos para produção de pós cerâmicos*, UNESP, Araraquara, SP (1992).
- [41] W. Li, M. W. Zhuo, J. L. Shi, *Mater. Lett.* **58** (2004) 365.
- [42] Z. Lei, Q. Zhu, *Solid State Ionics* **176** (2005) 2791.

- [43] L. Smart, E. Moore, Solid State Chemistry, 2nd Ed., Chapman and Hall (1995).
- [44] Y. Mizutani, M. Tamura, M. Kawai, Solid State Ionics **72** (1994) 271.
- [45] S. R. Jain, K. C. Adiga, V. R. P. Vernekar, Combust. & Flame **40** (1981) 71.
- [46] V. C. Souza, M. R. Morelli, R. H. G. Kiminami, Int. J. Inorg. Mater. **1** (1999) 235.
- [47] S. T. Aruna, K.C. Patil, J. Mater. Synt. Proces. **4** (1996) 175.
- [48] Z. Lei, Q. Zhu, S. Zhang, J. Eur. Ceram. Soc. **26** (2006) 397.
- [49] L. Smart, E. Moore, Solid State Chemistry, 2nd Ed., Chapman and Hall (1995).
- [50] M. P. Pechini, US Patent 3,330,697 (1967).
- [51] E. R. Leite, C. M. G. Sousa, E. Longo, J. A. Varela, Ceram. Int. **21** (1995) 143.
- [52] S. P. S. Badwal, J. Drennan, Solid State Ionics **53** (1992) 769.
- [53] Y. W. Zhang, J. T. Jia, C. S. Liao, C. H. Yan, J. Mater. Chem. **10** (2000) 2137.
- [54] G. Xu, Y. Zhang, C. Liao, C. Yan, J. Am. Ceram. Soc. **85** (2002) 995.
- [55] A. Douy, P. Odier, Mater. Res. Bull. **24** (1989) 1119.
- [56] F. J. Gotor, P. Odier, M. Gervais, M. Choisnet, P. Monod, Physica C **218** (1993) 429.
- [57] B. Buffeteau, T. Hargreaves, B. Grevin, C. Marin, Physica C **294** (1998) 55.
- [58] S. Piñol, A. Sin, A. Calleja, J. Fontcuberta, X. Obradors, J. Supercond. **11** (1998) 125.
- [59] A. Sin, J. Sol-Gel Sci. Techn. **26** (2003) 541.
- [60] G. Dezanneau, A. Sin, H. Roussel, M. Audier, H. Vicent, J. Solid State Chem. **173** (2003) 216.
- [61] C. Herring, "Surface Tension as a Motivation for Sintering", Ch. 8 in the Physics of Powder Metallurgy, Ed. T. E. Kingston, Mc-Graw-Hill, New York, USA (1951).
- [62] W. D. Kingery, M. Berg, J. Appl. Phys. **26** (1955) 1205.
- [63] F. A. Nichols, J. Appl. Phys. **37** (1966) 2805.
- [64] F. F. Lange, J. Eur. Ceram. Soc. (2008) in press.
- [65] B. J. Kellet, F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc. **72**, 5 (1989) 725.
- [66] R. H. R. Castro, S. V. Ushakov, L. Gengembre, D. Gouvea, A. Navrotsky, Chem. Mater. **18** (2006) 1867.
- [67] Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems, Ed. J. Ross Macdonald, John Wiley & Sons, USA (1987).
- [68] M. Kleitz, L. Dessemond, M. C. Steil, Solid State Ionics **75** (1995) 107
- [69] D. Z. de Florio, R. Muccillo, Solid State Ionics **123**, 1-4 (1999) 301.

- [70] D. S. McLachlan, K. Cai, G. Sauti, "Ac and dc conductivity-based microstructural characterization", *Int. J. Refract. Metals and Hard Mater.* **19** (2001) 437.
- [71] D. Z. de Florio, E. N. S. Muccillo, M. C. Salvadori, A. M. Pizzo, R. Muccillo (2003) não publicado.
- [72] A. Navrotsky, *Phys. Chem. Miner.* **24**, (1997) 222.
- [73] A. Navrotsky, *Phys. Chem. Miner.* **2**, 1-2 (1977) 89.
- [74] S. V. Ushakov, A. Navrotsky, Y. Yang, S. Stemmer, K. Kukli, M. Ritala, M. A. Leskelä, P. Fejes, A. Demkov, C. Wang, B. Y. Nguyen, D. Triyoso, P. Tobin, *Phys. Stat. Sol. B* **241**, 10 (2004) 2268.
- [75] W. Hemminger, G. Hohne, *calorimetry: Fundamentals and Practice*, Verlag Chemie, Weinheim (1984) 98.
- [76] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons Inc., New York (1996) 26.
- [77] N. Petrova, D. Todorosky, *Mater. Res. Bull.* **41** (2006) 576.
- [78] Y. Zhang, A. Li, Z. Yan, G. Xu, C. Liao, C. Yan, *J. Solid State Chem.* **171** (2003) 434.
- [79] N. P. Cheremisinoff, *Handbook of Engineering Polymeric Materials*, Marcel Dekker Inc., New York, USA (1997) 62.
- [80] C. Morterra, G. Cerrato, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 1 (1995) 125.
- [81] G. K. Chuah, S. Jaenicke, S. A. Cheong, K. S. Chan, *Appl. Catal. A: General* **145** (1996) 267.
- [82] S. V. Ushakov, A. Navrotsky, Y. Yang, S. Stemmer, K. Kukli, M. Ritala, M. A. Leskelä, P. Fejes, A. Demkov, C. Wang, B. Y. Nguyen, D. Triyoso, P. Tobin, *Phys. Stat. Sol. B* **241**, 10 (2004) 2268.
- [83] M. A. Blesa, A. J. G. Maroto, S. I. Passaggio, N. E. Fiziolia, G. Rigoti, *J. Mater. Sci.* **20** (1985) 4601.
- [84] T. Kosmac, V. Krasevec, R. Gopalakrishnan, "Influence of Water Removal Rate during Calcination on the Crystallization of Zirconia from Amorphous Hydrous Precipitates" pp. 161-176, in *Proc. 9th German Yugoslav Meeting Materials Science and Development*, Ed. W. A. Kaysser, KFA, Julich, Germany (1989).
- [85] A. Clearfield, *Rev. Pure Appl. Chem.* **14** (1964) 91.
- [86] M. J. Torralvo, M. A. Alario, J. Sonia, *J. Catal.* **86** (1964) 473.

- [87] S. Ramanathan, R. V. Muraleedharan, S. K. Roy, P. K. K. Nayar, J. Am. Ceram. Soc. **78**, 2 (1995) 429.
- [88] M. Okamoto, Y. Akimune, K. Furuya, M. Hatano, M. Yamanaka, M. Uchiyama, Solid State Ionics **176** (2005) 675.
- [89] D. Lee, I. Lee, Y. Jeon, R. Song, Solid State Ionics **176** (2005) 1021.
- [90] D. W. Strickler, W. G. Carlson, J. Am. Ceram. Soc. **48** (1965) 286.
- [91] R. E. Mistler, E. R. Twiname, Tape Casting: Theory and practice, Wiley-American Ceramic Society, USA (2000) pp 298.
- [92] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordinate Compounds, 4th Ed., Wiley-Interscience, New York, USA (1986) 231.
- [93] W. Hertl, Langmuir **5** (1989) 96.
- [94] P. A. Lessing, Am. Ceram. Soc. Bull. **68** (1989) 1002.
- [95] S. Brunauer, D. L. Kantro and C. H. Weise, Can. J. Chem. **34** (1956) 1483.
- [96] R. A. Venkataramana (2008) comunicação ao autor desta tese.
- [97] S. V. Ushakov, A. Navrotsky, Appl. Phys. Lett. **87** (2005).
- [98] C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, Solid State Ionics **176** (2005) 253.
- [99] M. Weller, J. Alloys Compd. **211-212** (1994) 66.
- [100] Th. Proffen, R. B. Neder, F. Frey, Acta Crystallogr. **B52** (1996) 59.
- [101] M. de Ridder, R.G. van Welzenis, A. W. Denier van der Gon, H. H. Brongersma, S. Wulff, W.-F. Chu, W. Weppner, J. Appl. Phys. **92** (2002) 3056.
- [102] X. -G. Wang, Surface Sci. **602** (2008) L5.
- [103] M.B. Pomfret, C. Stoltz, B. Varughese, R.A. Walker, Anal. Chem. **77** (2005) 1791.
- [104] W. Chen, A. Navrotsky, P. Y. Xiong, H. Yokokawa, J. Am. Ceram. Soc. **90** (2007) 584.
- [105] R. A. Robie, B. S. Hemingway, U.S. Geol. Survey Bull. 2131 (1995).
- [106] M. W. Pitcher et al, J. Am. Ceram. Soc. **88** (2005) 160.
- [107] J. G. Fletcher, A. R. West, J. T. S. Irvine, J. Electrochem. Soc. **142**, **8** (1995) 2650.
- [108] M. C. Steil, F. Thevenot, M. Kleitz, J. Electrochem. Soc. **144**, 1 (1997) 390.
- [109] L. Dessemond, Tese de Doutorado, INPG, Grenoble, França (1992).
- [110] T. Tanaka, Sci. Am. **244** (1981) 110.
- [111] Q. Q. Tan, M. Gao, Z. T. Zhang, Z. L. Tang, Mater. Sci. Eng. A **382** (2004) 1.

- [112] D. Sogal, Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials, Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK (1989).
- [113] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, Wiley-Interscience, New York, USA (1976) 518.
- [114] S. P. S. Badwal, J. Drennan, Solid State Ionics **53** (1992) 769.
- [115] X. Xin, Z. Lü, X. Huang, X. Sha, Y. Zhang, W. Su, Mater. Res. Bull. **41** (2006) 1319.
- [116] F. M. Spiridonov, L. N. Popova, R. Y. Popil'skii, J. Solid State Chem. **2** (1970) 430.
- [117] S. J. Guo, Theory of Powder Sintering, Metallurgy Industry Publishing Company, Beijing (1998) p. 15.
- [118] Y. Moriya, A. Navrotsky, J. Chem. Thermodynamics **38** (2006) 221.
- [119] JCPDS 47-1049.
- [120] JCPDS 16-0188
- [121] ICSD 280134 (2007)
- [122] ICSD 95568 (2003).

Apêndice I

Os ciclos termodinâmicos usados para determinar a entalpia de formação de carbonato na superfície da ZrO_2 são descritos abaixo

1 – Superfície hidratada:

onde α = fração monoclinica, β = fração tetragonal, n = água total e x = dióxido de carbono total. Valores para ΔH_4 , 5 e 6 [105]. Valores para ΔH_2 e 3 serão calculados e discutidos abaixo.

2 – Superfície anidra:

As quantidades das fases monoclinica e tetragonal da zircônia foram determinadas por meio do refinamento estrutural de Rietveld, Tabela 20. As quantidades determinadas foram usadas nos cálculos do ciclo termodinâmico acima.

Tabela 20 – Quantidades de fases cristalográficas no pó comercial de carbonato de zircônio calcinados a 800 °C por 4 h.

Fase (ZrO_2)	Quantidade (mol)
Monoclínica (α)	0,349(4)
Tetragonal (β)	0,651(4)

As quantidades de água e dióxido de carbono para o pó comercial de carbonato de zircônio foram determinadas por análise termogravimétrica, Tabela 21. Essas quantidades foram também usadas nos cálculos do ciclo termodinâmico para obtenção da entalpia de formação de CO_2 no pó comercial.

Tabela 21 – Quantidades de água e dióxido de carbono no pó comercial de carbonato de zircônio calcinado a 800 °C por 4 h.

Fase (ZrO_2)	$\text{H}_2\text{O}_{\text{adsorbida}}$ (mol)	CO_2 (mol)
Monoclínica	0,0005(6)	0,01862(3)
Tetragonal	0,0009(2)	0,03473(6)

O valor da entalpia de dissolução da zircônia monoclinica pode ser determinado como

$$\Delta H_2 = \Delta H_{\text{interna}} - \Delta H_{\text{excesso}}$$

onde $\Delta H_{\text{interna}}$ refere-se à entalpia da fase densificada.

$$\Delta H_{\text{interna}} = 19,5 \pm 1,7 \text{ kJ mol}^{-1} [118]$$

$$\Delta H_{\text{excesso}} = AS_{\text{BET}} H_{\text{superfície}}$$

$H_{\text{superfície}} = 2,86 \pm 0,31 \text{ J m}^{-2}$ para superfície hidratada e $3,45 \pm 0,28 \text{ J m}^{-2}$ para superfície anidra [96].

$$AS_{\text{BET}} = 288 \pm 14 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Caso hidratado: } \Delta H_2 = 18,7 \pm 1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Caso anidro: } \Delta H_2 = 18,5 \pm 1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Para a zircônia tetragonal, o valor da entalpia de dissolução pode ser determinado como

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{bulk}} = 19,5 \pm 1,7 \text{ kJ mol}^{-1} [118].$$

$\Delta H_2 = \Delta H_{\text{m-t}} = 5,43 \pm 0,31 \text{ kJ mol}^{-1} [118]$ a 1472 K. Desconsiderando a diferença entre as capacidades caloríficas a alta temperatura e ambiente, o valor da entalpia de transição da fase monoclinica para tetragonal a 1472 K pode ser considerado o mesmo a 298 K.

$$\Delta H_3 = \Delta H_{\text{interna}} = 14,1 \pm 1,7 \text{ kJ mol}^{-1} [97]$$

$$\Delta H_4 = \Delta H_{\text{interna}} - \Delta H_{\text{excesso}}$$

$$\Delta H_{\text{excesso}} = SA_{\text{BET}} H_{\text{superfície}}$$

$H_{\text{superfície}} = 1,02 \pm 0,05 \text{ J m}^{-2}$ para o caso hidratado e $1,23 \pm 0,04 \text{ J m}^{-2}$ para a superfície anidra.

$$AS_{\text{BET}} = 288 \pm 14 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Caso hidratado: } \Delta H_4 = 13,8 \pm 1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Caso anidro: } \Delta H_4 = 13,7 \pm 1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 22 – Características dos pós de 8YSZ obtidos por meio do método dos precursores poliméricos.

$T_{\text{calcinação}} (^{\circ}\text{C})$	Área de superfície ($\text{m}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$\text{H}_2\text{O}_{\text{adsorbida}} (\text{mol})$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{absorbida}} (\text{mol})$
650	4640	0,0316(3)	0,067(3)
700	3601	0,0245(1)	0,060(3)
750	2552	0,0174(1)	0,053(3)
800	1597	0,0109(3)	0,045(3)
850	1354	0,0092(1)	0,039(2)

Tabela 23 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 650 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,44	14,71	112,53
5,41	15,03	115,00
4,93	13,60	104,05
5,64	14,18	108,50
5,14	14,69	112,38
5,30	15,82	121,05
5,11	14,36	109,82
5,39	22,95	175,55
5,15	14,32	109,55
Média (±)	15,52(1,90)	118,71(14,55)

Tabela 24 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
4,88	10,53	81,67
5,46	9,42	73,05
5,15	12,11	93,92
5,20	11,75	91,19
5,27	11,31	87,72
5,66	9,88	76,68
5,52	10,78	83,66
5,05	10,90	84,54
5,13	9,90	76,78
5,00	9,80	76,00
Média (±)	10,64(0,57)	82,52(4,41)

Tabela 25 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 750 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,15	7,43	58,35
5,09	5,54	43,53
5,08	5,76	45,24
5,33	7,38	57,95
5,41	6,61	51,89
5,49	8,01	62,93
5,09	6,38	50,11
4,70	7,97	62,63
5,09	6,80	53,43
4,98	8,71	68,44
Média (±)	6,99(0,60)	54,91(4,73)

Tabela 26 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 800 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,10	3,51	27,90
5,04	3,41	27,11
5,13	3,65	29,05
5,10	2,63	20,94
5,45	3,91	31,12
5,05	3,09	24,53
5,27	3,35	26,61
5,31	3,74	29,75
Média (±)	3,41(0,29)	27,13(2,27)

Tabela 27 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 850 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,22	1,71	13,74
5,05	0,83	6,65
5,37	1,83	14,74
5,05	3,56	28,67
5,33	0,99	7,95
5,18	2,38	19,17
Média (±)	1,88(0,82)	15,15(6,59)

Tabela 28 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 1500 °C por 48 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,36	3,46	28,28
5,17	3,69	30,12
5,19	3,44	28,12
4,64	4,21	34,43
5,16	3,69	30,15
5,57	3,19	26,08
5,14	3,41	27,88
5,21	3,17	25,87
5,20	4,14	33,79
5,11	4,14	33,84
5,50	4,48	36,63
Média (±)	3,73(0,27)	30,47(2,20)

Tabela 29 – Características dos pós de 8YSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida.

$T_{\text{calcinação}} (^{\circ}\text{C})$	Área de superfície ($\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$)	$\text{H}_2\text{O}_{\text{adsorbida}} (\text{mol})$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{absorbida}} (\text{mol})$
650	3242(31)	0,0210(2)	0,141(3)
700	2501(11)	0,0162(1)	0,104(4)
750	1879(13)	0,0122(1)	0,070(2)
800	1393(19)	0,0090(1)	0,055(2)
850	1105(9)	0,0072(1)	0,035(3)

Tabela 30 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método da poliacrilamida e calcinado a 650 $^{\circ}\text{C}$ por 4 h.

Massa (mg)	$\Delta H (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H (\text{J g}^{-1})$
5,49	6,59	50,95
5,27	7,47	57,81
4,95	7,79	60,27
5,21	8,47	65,50
4,98	8,36	64,64
5,15	7,19	55,65
5,18	7,05	54,55
5,03	7,71	59,63
5,10	7,61	58,89
5,24	11,00	85,10
Média ($\pm$)	7,92(0,77)	61,30(5,97)

Tabela 31 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método da poliacrilamida e calcinado a 700 $^{\circ}\text{C}$ por 4 h.

Massa (mg)	$\Delta H (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H (\text{J g}^{-1})$
5,09	5,26	41,01
5,34	6,41	49,97
5,20	5,16	40,17
5,41	5,78	45,04
5,17	5,35	39,81
4,99	6,40	49,83
5,38	5,00	38,93
5,24	4,35	33,92
Média ($\pm$)	5,46(0,50)	42,33(3,94)

Tabela 32 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método da poliacrilamida e calcinado a 750 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,36	3,67	28,83
5,14	3,16	24,80
5,43	3,69	28,97
5,27	3,56	27,97
5,10	3,59	28,24
5,24	4,56	35,80
5,06	4,93	37,43
5,38	3,97	31,20
5,47	4,10	32,25
Média (±)	3,91(0,37)	30,61(2,67)

Tabela 33 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método da poliacrilamida e calcinado a 800 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,22	2,96	23,49
5,37	2,06	16,31
5,05	1,93	15,31
5,04	1,80	14,28
5,17	2,74	21,74
5,30	2,93	23,23
5,17	1,51	11,96
5,58	2,28	18,11
5,37	1,09	8,61
5,36	1,90	15,08
Média (±)	2,12(0,39)	16,81(3,09)

Tabela 34 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método da poliacrilamida e calcinado a 850 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,19	1,25	10,01
5,20	2,08	16,60
5,24	2,62	20,91
5,29	2,43	19,42
5,18	1,19	9,55
5,17	2,63	21,03
5,10	1,54	12,31
5,24	2,93	23,43
5,15	1,51	12,06
5,24	1,87	14,96
Média (±)	2,01(0,40)	16,03(3,16)

Tabela 35 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método da poliacrilamida e calcinado a 1500 °C por 48 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,18	3,88	31,88
4,89	4,48	36,78
5,60	4,38	35,95
5,33	5,59	45,94
5,25	4,37	35,93
5,17	5,58	45,80
5,30	5,26	43,20
5,70	5,26	43,21
5,25	4,72	38,74
Média (±)	4,83(0,41)	39,71(3,33)

Tabela 36 – Características dos pós de 12YSZ obtidos por meio do método dos precursores poliméricos.

T _{calcinação} (°C)	Área de superfície (m ² mol ⁻¹)	H ₂ O _{adsorbida} (mol)	H ₂ O _{absorbida} (mol)
650	9447(52)	0,0643(4)	0,119(3)
700	5493(67)	0,0374(5)	0,089(3)
750	4169(22)	0,0284(1)	0,048(3)
800	2835(14)	0,0193(1)	0,036(3)
850	1614(13)	0,0110(1)	0,016(3)

Tabela 37 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 650 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,00	16.27	127.95
5,29	15.45	121.48
5,18	13.98	109.94
4,98	14.50	114.03
5,17	18.10	142.32
5,02	16.88	128.90
4,85	14.56	114.46
5,42	15.64	122.99
4,77	15.62	122.83
Média (±)	15,67(0,86)	122,78(6,49)

Tabela 38 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,41	10,86	86,07
5,52	10,20	80,85
4,61	11,10	88,01
5,20	9,56	75,79
4,79	10,79	85,57
4,88	8,60	68,15
4,87	10,87	86,01
5,16	9,41	74,64
Média (±)	10,17(0,63)	80,64(5,02)

Tabela 39 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 750 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
4,86	2,96	23,69
5,04	3,43	27,45
5,28	4,57	36,55
5,06	4,63	37,02
5,22	5,12	40,94
4,93	6,43	51,44
5,05	3,39	27,79
5,09	4,75	37,97
5,35	4,97	39,70
Média (±)	4,47(0,71)	35,84(5,64)

Tabela 40 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 800 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
4,96	2,26	18,22
4,91	3,08	24,74
4,98	1,92	15,45
5,04	2,57	20,66
5,18	3,38	27,64
4,95	2,21	17,78
5,09	2,68	21,55
5,06	2,76	22,19
5,19	1,25	10,03
Média (±)	2,46(0,42)	19,81(3,47)

Tabela 41 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 850 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
4,79	0,63	5,10
5,16	1,75	14,19
4,82	1,45	11,74
4,69	0,20	1,62
5,20	0,10	0,83
5,69	1,31	10,66
4,84	0,60	4,16
5,42	0,51	4,12
Média (±)	0,82(0,43)	6,55(3,51)

Tabela 42 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 1500 °C por 48 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,31	2,41	19,90
4,89	5,67	46,86
5,66	3,05	25,21
5,07	2,29	18,94
4,91	2,55	21,05
5,57	4,44	36,66
5,30	1,93	15,94
5,59	2,71	22,36
5,02	2,63	21,73
5,73	2,18	18,04
Média (±)	2,99(0,74)	24,67(6,11)

Tabela 43 – Características dos pós de 12YSZ obtidos por meio do método da poliacrilamida.

T _{calcinação} (°C)	Área de superfície (m ² mol ⁻¹)	H ₂ O _{adsorbida} (mol)	H ₂ O _{absorbida} (mol)
650	4640(39)	0,0316(3)	0,067(3)
700	3601(21)	0,0245(1)	0,060(3)
750	2552(18)	0,0174(1)	0,053(3)
800	1597(40)	0,0109(3)	0,045(3)
850	1354(20)	0,0092(1)	0,039(2)

Tabela 44 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método da poliacrilamida e calcinado a 650 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,54	5,22	41,09
5,35	5,10	40,17
5,03	5,99	47,14
5,21	5,32	41,90
5,64	7,51	59,14
5,49	5,04	38,64
5,20	5,78	45,49
5,29	7,06	55,63
Média (±)	5,88(0,66)	46,15(5,32)

Tabela 45 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método da poliacrilamida e calcinado a 700 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,52	2,34	18,52
5,54	2,44	19,32
5,31	2,03	16,02
5,25	2,13	16,80
5,55	2,40	18,94
5,56	2,70	21,35
5,38	2,28	17,99
5,28	2,75	21,73
Média (±)	2,38(0,18)	18,83(1,41)

Tabela 46 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método da poliacrilamida e calcinado a 750 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,51	0,13	0,99
5,51	0,21	1,68
5,30	0,63	4,96
5,54	0,72	5,68
5,25	0,33	2,59
5,05	-0,15	-1,19
5,18	0,85	6,74
5,42	0,84	6,64
Média (±)	0,44(0,26)	3,51(2,06)

Tabela 47 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método da poliacrilamida e calcinado a 800 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,37	-0,49	-3,93
5,19	-0,60	-4,77
5,16	-0,72	-5,70
5,46	-0,41	-3,27
5,23	-0,77	-6,15
5,36	-0,63	-5,04
5,14	-0,60	-4,78
5,26	-0,81	-6,47
5,48	-0,51	-4,06
5,16	-0,47	-3,72
5,46	-0,26	-2,08
Média (±)	-0,57(0,10)	-4,54(0,79)

Tabela 48 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método da poliacrilamida e calcinado a 850 °C por 4 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
4,98	-0,64	-5,11
5,03	-0,82	-6,58
5,48	-0,04	-0,27
5,06	-0,29	-2,36
5,00	-0,54	-4,33
5,12	-0,10	-0,79
5,32	-0,20	-1,62
5,10	-0,32	-2,57
Média (±)	-0,37(0,19)	-2,96(1,55)

Tabela 49 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método da poliacrilamida e calcinado a 1500 °C por 48 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,74	4,29	35,83
4,78	6,62	55,33
4,57	4,17	34,83
5,29	4,12	34,42
4,91	4,81	40,15
5,04	4,14	34,58
5,36	4,52	37,79
5,66	3,96	33,08
Média (±)	4,58(0,61)	38,25(5,13)

As Figuras 106-129 mostram os ajustes lineares das entalpias corrigidas de dissolução para diferentes amostras nanocristalinas em função da área de superfície específica

Fig. 109. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 8YSZ obtidas por meio do método dos precursores poliméricos versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de decomposição de carbonato obtido por CED/TG.

Fig. 110. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 8YSZ obtidas por meio do método dos precursores poliméricos versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de adsorção de CO_2 .

Fig. 111. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 8YSZ obtidas por meio do método dos precursores poliméricos versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de condensação de CO_2 .

Fig. 112. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 8YSZ obtidas por meio do método dos precursores poliméricos versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de formação de carbonato no pó comercial de zircônia.

Fig. 113. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 8YSZ obtidas por meio do método dos precursores poliméricos versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de formação de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

Fig. 114. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 8YSZ obtidas por meio do método da poliácridamida versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de decomposição de carbonato obtido por CED/TG.

Fig. 115. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 8YSZ obtidas por meio do método da poliacrilamida versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de adsorção de CO₂.

Fig. 116. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 8YSZ obtidas por meio do método da poliacrilamida versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de condensação de CO₂.

Fig. 117. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 8YSZ obtidas por meio do método da poliacrilamida versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de formação de carbonato no pó comercial de zircônia.

Fig. 118. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 8YSZ obtidas por meio do método da poliacrilamida versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de formação de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

Fig. 119. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 12YSZ obtidas por meio do método dos precursores poliméricos versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de decomposição de carbonato obtido por CED/TG.

Fig. 120. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 12YSZ obtidas por meio do método dos precursores poliméricos versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de adsorção de CO₂.

Fig. 121. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 12YSZ obtidas por meio do método dos precursores poliméricos versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de condensação de CO₂.

Fig. 122. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 12YSZ obtidas por meio do método dos precursores poliméricos versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de formação de carbonato no pó comercial de zircônia.

Fig. 123. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 12YSZ obtidas por meio do método dos precursores poliméricos versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de formação de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{CO}_3$.

Fig. 124. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 12YSZ obtidas por meio do método da poliácridamida versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de decomposição de carbonato obtido por CED/TG.

Fig. 125. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 12YSZ obtidas por meio do método da poliacrilamida versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de adsorção de CO₂.

Fig. 126. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 12YSZ obtidas por meio do método da poliacrilamida versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de condensação de CO₂.

Fig. 127. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 12YSZ obtidas por meio do método da poliacrilamida versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de formação de carbonato no pó comercial de zircônia.

Fig. 128. Entalpia corrigida de dissolução das amostras de 12YSZ obtidas por meio do método da poliacrilamida versus área de superfície específica. As correções foram feitas usando os valores de entalpia de condensação de água, entalpia de adsorção de água e entalpia de formação de $Y_2O_2CO_3$.

As Tabelas 50 e 57 mostram as quantidades de água adsorbida e absorvida em função da área de superfície específica. Os valores da quantidade de água foram calculados assumindo os valores das monocamadas da Tabela 21.

Tabela 50 – Características dos pós de 8YSZ obtidos por meio do método da precipitação

$T_{\text{calcinação}} (^{\circ}\text{C})$	Área de superfície ($\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$)	$\text{H}_2\text{O}_{\text{adsorbida}} (\text{mol})$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{absorbida}} (\text{mol})$
470	12435(417)	0,084(3)	0,323(3)
600	10997(419)	0,074(3)	0,288(6)
700	7718(288)	0,052(2)	0,199(9)
800	4614(356)	0,031(2)	0,098(4)
900	1583(42)	0,0107(3)	0,037(5)

Tabela 51 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método da precipitação e calcinado a 470 °C por 10 min.

Massa (mg)	$\Delta H (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H (\text{J g}^{-1})$
5,48	24,00	185,90
5,13	28,19	218,35
4,70	28,97	224,35
5,87	22,14	171,47
5,16	30,49	236,18
5,81	29,57	229,02
5,41	25,79	214,54
5,46	21,17	163,96
5,92	21,21	164,31
5,73	20,74	160,63
Média ($\pm$)	25,23(2,44)	196,87(19,24)

Tabela 52 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método da precipitação e calcinado a 600 °C por 10 min.

Massa (mg)	$\Delta H (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H (\text{J g}^{-1})$
5,18	21,60	168,33
5,02	22,15	172,67
5,10	20,86	162,56
5,24	22,76	177,42
5,41	21,03	163,89
Média ($\pm$)	21,68(0,71)	168,98(5,52)

Tabela 53 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método da precipitação e calcinado a 700 °C por 10 min.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
4,90	13,86	109,72
5,48	13,62	107,81
5,00	16,28	128,92
5,07	12,34	97,71
5,07	15,01	114,38
5,62	14,68	116,20
4,52	12,40	98,17
Média (±)	14,03(1,08)	110,41(8,22)

Tabela 54 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método da precipitação e calcinado a 800 °C por 10 min.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,20	7,60	61,24
4,94	8,23	66,29
5,74	8,64	69,63
5,41	7,43	59,89
5,20	7,67	59,81
4,93	8,13	65,48
Média (±)	7,95(0,37)	63,72(3,28)

Tabela 55 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método da precipitação e calcinado a 900 °C por 10 min.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,02	6,12	49,88
5,02	8,74	71,30
4,62	4,78	38,96
5,49	8,32	67,81
5,38	5,16	42,07
5,57	5,87	47,82
4,88	4,76	38,81
Média (±)	6,25(1,24)	50,95(10,14)

Tabela 56 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 8YSZ sintetizado por meio do método da precipitação e calcinado a 1500 °C por 48 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
4,99	5,00	41,08
5,26	5,87	48,18
5,20	5,48	45,03
4,71	3,47	28,48
5,20	4,23	34,71
5,37	5,23	42,98
5,59	4,93	40,51
5,01	4,39	40,18
5,67	5,91	42,87
5,18	5,84	47,92
5,43	5,83	47,88
Média (±)	4,83(0,48)	41,80(3,62)

Tabela 57 – Características dos pós de 12YSZ obtidos por meio do método da precipitação.

T _{calcinação} (°C)	Área de superfície (m ² mol ⁻¹)	H ₂ O _{adsorbida} (mol)	H ₂ O _{absorbida} (mol)
600	16105(384)	0,060(1)	0,343(7)
650	11954(306)	0,044(1)	0,288(7)
700	9688(403)	0,036(1)	0,222(5)
750	6228(155)	0,0231(6)	0,197(7)
800	5064(160)	0,0188(6)	0,134(3)
900	2943(213)	0,0109(8)	0,057(5)

Tabela 58 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método da precipitação e calcinado a 600 °C por 10 min.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,50	20,35	160,23
5,21	21,06	165,89
5,23	19,94	157,05
5,19	19,88	156,56
5,35	22,49	177,09
5,21	21,31	165,86
5,19	21,92	172,65
5,50	20,35	160,23
5,21	21,06	165,89
5,23	19,94	157,05
5,19	19,88	156,56
Média (±)	20,99(0,75)	165,05(5,88)

Tabela 59 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método da precipitação e calcinado a 650 °C por 10 min.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,53	15,79	125,60
5,28	14,56	115,85
5,15	14,33	113,97
5,02	14,76	117,46
5,09	13,69	108,91
5,20	16,44	128,05
5,50	16,41	130,51
5,39	14,19	112,91
5,53	15,79	125,60
5,28	14,56	115,85
5,15	14,33	113,97
5,02	14,76	117,46
Média (±)	15,02(0,74)	119,16(5,57)

Tabela 60 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método da precipitação e calcinado a 700 °C por 10 min.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,05	9,24	74,29
5,45	11,01	88,52
4,85	8,29	66,64
4,94	10,12	81,41
4,74	9,18	73,81
5,26	10,20	73,93
Média (±)	9,67(0,78)	76,43(6,16)

Tabela 61 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método da precipitação e calcinado a 750 °C por 10 min.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,77	9,91	80,15
5,81	10,27	83,00
5,03	8,74	70,65
5,20	9,90	80,03
5,40	9,03	73,04
5,25	8,74	70,67
Média (±)	9,50(0,48)	76,81(3,91)

Tabela 62 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método da precipitação e calcinado a 800 °C por 10 min.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,01	6,40	52,25
5,49	7,08	57,84
4,24	6,70	54,67
5,58	6,24	50,92
5,39	7,64	62,38
5,21	6,97	58,90
5,24	7,57	61,84
5,61	6,72	54,89
5,01	6,40	52,25
Média (±)	6,92(0,36)	56,71(2,99)

Tabela 63 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método da precipitação e calcinado a 900 °C por 10 min.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,08	2,79	23,03
5,02	2,30	19,04
5,06	2,85	23,56
5,19	3,31	27,33
4,85	3,19	26,34
5,19	2,64	20,37
4,86	4,26	35,25
Média (±)	3,05(0,48)	24,99(4,09)

Tabela 64 – Entalpias de dissolução e massas das amostras do pó de 12YSZ sintetizado por meio do método da precipitação e calcinado a 1500 °C por 48 h.

Massa (mg)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
5,18	4,99	41,71
4,92	3,36	28,07
5,29	4,02	33,54
4,84	3,67	30,69
5,52	4,59	38,30
Média (±)	4,13(0,59)	34,46(4,97)

Apêndice II

Nesta parte do trabalho são apresentados o procedimento experimental e os resultados de síntese de ânodo ($\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3+\text{NiO}$ e $\text{ZrO}_2\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{NiO}$) e cátodo ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$) de célula a combustível de óxido sólido.

Método da dispersão cerâmica no gel de poliacrilamida

Consiste na dispersão do pó de 10ScSZ em uma solução de níquel seguido de imobilização deste sistema pela ação da macromolécula de poliacrilamida. Após tratamento térmico o citrato de níquel recobrirá a superfície das partículas de 10ScSZ na forma de óxido. O intuito desse processo é obter um sistema mais heterogêneo para o ânodo quando comparado ao processo de obtenção deste por meio de mistura das soluções poliméricas de Ni^{2+} , Sc^{3+} e Zr^{4+} . Com o recobrimento do eletrólito por parte do condutor eletrônico, espera-se aumento de eficiência da tripla fronteira de fase (TFF).

Preparação da dispersão cerâmica no gel de poliacrilamida

O composto $\text{NiCO}_3\cdot 3\text{Ni}(\text{OH})\cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em solução de ácido nítrico sob agitação e aquecimento (100°C). Após a dissolução, o Ni^{2+} foi complexado pela adição de ácido cítrico (AC) na proporção 1:1,2 (Ni^{2+} :AC) e o pH ajustado em torno de 3-5 para garantir total dissolução da espécie e complexação, resultando numa solução com aspecto límpido. A solução estoque de níquel empregada no método da dispersão cerâmica no gel de poliacrilamida foi padronizada por gravimetria conforme descrito anteriormente. Para a obtenção da dispersão foi obedecida a relação estequiométrica $(\text{Zr}_{0,82}\text{Sc}_{0,18}\text{O}_{1,91})\cdot(\text{NiO})_{1,63}$, que corresponde à relação 50%ScSZ:50%NiO (m/m). Portanto, foram dispersos 3 g do pó de 10ScSZ obtido por meio do método da poliacrilamida em 70,16 g (~ 100 mL) de solução de citrato de níquel sob agitação. Em seguida, foram dissolvidos 5 g do monômero de acrilamida (AAM, 70 mmol) e 0,26 g do agente reticulante N,N'-metilenobisacrilamida (Bis-AAM, 1,7 mmol) na dispersão aquosa sob agitação e aquecimento (65°C). Posteriormente, foi adicionado 0,04 g (0,18 mmol) do iniciador persulfato de amônio à dispersão e a polimerização ocorreu rapidamente (~ 2 min) e obteve-se uma dispersão coloidal contendo o gel polimérico de citrato de níquel como fase contínua e o pó de 10ScSZ como fase dispersa. A descrição experimental das etapas de preparação da dispersão de 10ScSZ foi resumida na forma de fluxograma, Figura 129.

Fig. 129. Fluxograma das etapas experimentais para obtenção da dispersão coloidal para preparação de ScSZ:NiO.

Obtenção do ânodo de YSZ:NiO por meio do método dos precursores poliméricos

A solução precursora, contendo os cátions com a relação estequiométrica de $(\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,93})_{0,62}(\text{NiO})_{0,38}$, foi concentrada em chapa de aquecimento a aproximadamente 200 °C sob agitação a fim de obter a resina de alta viscosidade. A resina obtida foi aquecida a 250 °C por 2 h e a 400 °C por 4 h com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹ a fim de eliminar parcialmente os compostos orgânicos. O pó resultante foi triturado em almofariz de ágata e calcinado a 500 °C por 4h ao ar com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹. Posteriormente, o pó calcinado foi compactado uniaxialmente (100 MPa por 0,2 min) em forma de cilindro (25 mm de diâmetro e 4 mm de espessura), sinterizado a 600 °C durante 1 h e em seguida a 1300 °C por 1 h ao ar com taxa de aquecimento 5 °C.min⁻¹. A descrição experimental das etapas de preparação e as técnicas de caracterização do ânodo de YSZ:NiO preparados por meio do método dos precursores poliméricos foi resumido na forma de fluxograma, Figura 130.

Fig. 131. Fluxograma das etapas experimentais para obtenção do ânodo de YSZ:NiO a partir da solução precursora e técnicas de caracterização.

Obtenção do ânodo de ScSZ:NiO por meio do método da dispersão cerâmica no gel de poliacrilamida

A dispersão precursora contendo os componentes para a obtenção do ânodo, na relação estequiométrica $(\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,93})_{0,62}(\text{NiO})_{0,38}$, foi triturada com uma bagueta em béquer. Para efeito de comparação, adotou-se o mesmo procedimento experimental empregado na obtenção do ânodo a partir da solução precursora. A descrição experimental das etapas de preparação e as técnicas de caracterização do ânodo de ScSZ:NiO preparado por meio do método da dispersão no gel de poliacrilamida segue a mesma representação esquemática na forma de fluxograma como no método dos precursores poliméricos, Figura 130.

Obtenção do cátodo de LSM por meio do método dos precursores poliméricos

A solução precursora, contendo os cátions com a relação estequiométrica de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, foi concentrada em chapa de aquecimento a aproximadamente 200 °C sob agitação a fim de obter a resina de alta viscosidade. A resina obtida foi aquecida a 250 °C por 2 h e a 400 °C por 4 h com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹ a fim de eliminar parcialmente os compostos orgânicos. O pó resultante foi triturado em almofariz de ágata e calcinado a 650 °C por 4h ao ar com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹. A descrição experimental das etapas de preparação e a técnica de caracterização do cátodo de LSM preparado por meio do método dos precursores poliméricos (PP) foram resumidas na forma de fluxograma, Figura 132.

Fig. 132. Fluxograma das etapas experimentais para obtenção do cátodo de LSM a partir da solução precursora e técnica de caracterização.

Confecção da célula a combustível suportada no ânodo

Foram adicionados 1 g do pó do cátodo (LSM) e 0,3 g do pó dos eletrólitos (10ScSZ, 8YSZ e T8Y comercial) separadamente em béqueres contendo 15 mL de etanol sob agitação. Em seguida foram adicionados 1 mL de solução alcoólica 10% (m/m) em polivinilbutiral (PVB), como agente dispersante e plastificante, a suspensão contendo o pó do cátodo e 0,3 mL deste dispersante a suspensão contendo os eletrólitos. Posteriormente, as dispersões contendo os pós dos eletrólitos foram depositadas nos ânodos (Cf. Tabela 65, Figura 133 e 134) com um aerógrafo pressurizado com ar comprimido proveniente de uma bomba de vácuo com fluxo de ar invertido e em seguida as deposições obtidas foram tratadas a 600 °C por 1 h e a 1400 °C por 4 h com taxa de aquecimento 5 °C.min⁻¹ para sinterização da camada eletrolítica. Após sinterização dos componentes parciais da célula, foi depositada a dispersão do cátodo sobre as faces do eletrólito adotando o procedimento anterior, e em seguida estas camadas foram tratadas a 1100 °C por 1h com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹. Os parâmetros aproximados estabelecidos para a deposição das dispersões foram: distância de 15 cm entre a saída do aerógrafo e face do ânodo; velocidade de varredura 10 cm.s⁻¹ com 300 aplicações e pressão de saída da bomba de vácuo 196 kPa.

Tabela 65 – Componentes da célula a combustível suportada no ânodo.

Ânodo	Eletrólito	Cátodo
Composição		Método
YSZ:NiO	8YSZ	Poliacrilamida
YSZ:NiO	10ScSZ	Poliacrilamida
ScSZ:NiO	10ScSZ	Prec. Polimérico
ScSZ:NiO	10ScSZ	Poliacrilamida
ScSZ:NiO	8YSZ	Tosoh
		LSM

Fig. 133. Pictograma representativo da deposição do eletrólito e do cátodo por aerodispersão.

Fig. 134. Fotos de amostras após etapas de deposição das dispersões de MeSZ e LSM sobre o ânodo (NiO).

Difração de raios X dos pós do ânodo e do cátodo

Os pós dos compósitos 10ScSZ/NiO e 8YSZ/NiO, obtidos por meio do método da dispersão coloidal e por meio do método dos precursores poliméricos, calcinados a 500 °C por 4 h foram analisados por difração de raios X, Figura 135. Notam-se as fases de interesse NiO [119], ScSZ [120] e YSZ [121] nos difratogramas dos pós obtidos por ambos os métodos. No entanto, o pó de 8YSZ/NiO obtido por meio do método dos precursores poliméricos apresenta picos de difração alargados e de baixa intensidade, provavelmente relacionados com a grande quantidade de carbono residual e a baixa cristalinidade do material.

A resistência à polarização (R_p) é geralmente associada à tripla fronteira de fase ativa (TFF) entre Ni, MeSZ (Me = Y ou Sc) e poros. A TFF fornece caminhos de percolação ininterruptos para os elétrons, íons e espécies gasosas. Portanto, uma razão para obter os pós dos compósitos com grande quantidade de carbono residual é gerar, após a sinterização, quantidade de poros suficientes para expandir a TFF no volume de eletrodo.

Fig. 135. Difratomogramas de raios X dos compósitos 10ScSZ/NiO e 8YSZ/NiO obtidos por meio do método da dispersão coloidal e por meio do método dos precursores poliméricos, respectivamente. Os compósitos foram sinterizados a 1300 °C por 1 h.

O pó de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtido por meio do método dos precursores poliméricos e calcinado a 650 °C por 4 h foi analisado por difração de raios X, Figura 136. A fase é a romboédrica/trigonal [122] da manganita de estrôncio e lantânio, comprovando a eficácia do método dos precursores poliméricos na obtenção do composto de interesse.

Fig. 136. Difrátograma de raios X do pó de LSM obtido por meio da técnica dos precursores poliméricos e calcinado a 650 °C por 4 h.

Apêndice III

Na tabela 66 estão indicados os reagentes químicos utilizados com suas respectivas características.

Tabela 66 – Reagentes utilizados na preparação dos eletrólitos.

Reagentes	Fornecedor	Grau de pureza (%)	Fórmula
Acetato de manganês	Aldrich	99,9	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Acrilamida	Vetec	98	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH}_2$
Ácido cítrico	Synth	99,9	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
Ácido Nítrico	Vetec	65	HNO_3
Amônia	Caal	29	NH_3
Carbonato de estrôncio	Alfa Aesar	99,99	SrCO_3
Carboanto de níquel	Alfa Aesar	99,5	$\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Etanol	Vetec	99	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Hidrazina monohidratada	Alfa Aesar	99	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nitrato de ítrio hexahidratado	Alfa Aesar	99,9	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de zircônio dihidratado	Alfa Aesar	99,9	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de lantânio hexahidratado	Vetec	99	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
N,N'-methylenobisacrilamida	Vetec	98	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$
Óxido de escândio	Aldrich	99,9	Sc_2O_3
Óxido de ítrio			Y_2O_3
Óxido de zircônio	IPEN	não especificado	ZrO_2
Persulfato de amônio	Vetec	98	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Polivinilbutiral			$-(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})_n-$
Propanotriol	Synth	99,9	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria	Tosoh	99,8	$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$