

Propriedades elétricas e microestrutura de Céria dopada com Gd+3 e Y+3 para aplicação como eletrólitos em pilhas a combustível

Crochemore, Guilherme B.¹; Antunes, Fábio C.¹; Souza, Dulcina P. F. de¹

¹ PPG-CEM – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais Lapcec -
Laboratório de Preparação e Caracterização Elétrica de Cerâmicas/UFScar
Rodovia Washington Luis km 235, Caixa postal 676 – São Carlos-SP
e-mail: guilherme@iris.ufscar.br, guibaltar@gmail.com, dulcina@power.ufscar.br

RESUMO

Fonte de Energia Alternativa, Renovável e Limpa é um tema cada vez mais presente no dia a dia da atual sociedade mundial. Pilhas a combustível surgem como uma opção real para tornar as fontes alternativas um dos principais modos de geração de energia em futuro próximo. Zircônia estabilizada com 8% mol de ítria (ZEI8) é o material mais utilizado como eletrólito em pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS), por apresentar condutividade iônica e estabilidade química em atmosferas oxidante e redutora que permitem à pilha apresentar bom rendimento quando operando em torno de 1000°C. Céria dopada com terras raras tem recebido atenção especial devido a sua elevada condutividade elétrica, o que possibilita uma temperatura de operação de PaCOS entre 500 e 800 °C. Neste trabalho, a condutividade elétrica de céria dopada com ítria e gadolínia é discutida em função das microestruturas obtidas em diferentes condições de sinterização. Resultados de zircônia estabilizada com 8 % mol de ítria, também, são apresentados com o objetivo de usá-los como uma referência. A condutividade elétrica do grão de céria dopada, individualmente, com 10 % mol Y₂O₃ e 12,5 % mol Gd₂O₃ é maior que da ZrO₂ dopada com 8 % mol Y₂O₃. Contudo, a condutividade do contorno de grão de céria dopada é muito sensível às condições de sinterização, especificamente, à temperatura e ao tempo de patamar, podendo ser mais do que uma ordem de grandeza inferior à condutividade do grão. A elevada sensibilidade da condutividade do contorno de grão de céria dopada com as condições de sinterização está relacionada com a formação e distribuição de segunda fase no contorno. A formação dessa fase depende do tipo de dopante sendo favorecida pela presença de Y₂O₃.

Palavras-chaves: céria dopada, zircônia dopada com ítria, condutividade elétrica, microestrutura.

Electrical properties and microstructure of Gd⁺³ and Y⁺³ doped ceria for application as electrolyte in fuel cells

ABSTRACT

Clean renewable alternative energy source is a great issue of work nowadays. In a near future fuel cells will be the most promising answer of this issue. 8 mol% Yttria stabilized zirconia (8YSZ) is the most used material as electrolyte because of its ionic conduction and chemical stability under reducing and oxidant atmosphere, which allows that this device shows good efficiency at operating temperatures around 1000 °C. Rare earth doped ceria has received special attention due to its high electrical conductivity that permits SOFC's to operate into a range of 500 to 800°C. In this work Y doped ceria and Gd doped ceria electrical conduction are discussed as function of its microstructures obtained in different sintering conditions. 8YSZ results are also presented as reference. The grain electrical conductivity of rare earth doped ceria is bigger than 8YSZ. However, the grain boundary conductivity is mostly affected by the sintering conditions, specially sintering temperature and soaking time. It can be more than 1 order of magnitude smaller than grain conductivity. The grain boundary sensibility is related to the second phase formation along the grain boundary during sintering. The formation of this phase depends on the kind of dopants and it is clearly favored by the presence of Y₂O₃.

Keywords: doped ceria, yttria doped zirconia, electrical conductivity, microstructure.

1 INTRODUÇÃO

Fonte de Energia Alternativa, Renovável e Limpa (FEARL) é um tema cada vez mais presente no dia a dia da sociedade atual mundial. Pilhas a combustível surgem como uma opção real para tornar FEARLs um dos principais modos de geração de energia em futuro próximo. Pilhas a combustível são dispositivos que produzem energia devido à reação eletroquímica entre um combustível (H_2) e um agente oxidante. Uma pilha a combustível unitária é formada por um eletrólito condutor iônico situado entre os eletrodos, anodo e catodo. Na pilha a combustível de óxido sólido, tanto eletrólito como eletrodos são cerâmicos. A reação de oxidação do combustível que ocorre no anodo gera elétrons que são utilizados na reação de redução do agente oxidante no catodo. A reação de oxidação do combustível no anodo ocorre consumindo os íons oxigênio gerados no catodo, que chegam ao anodo por difusão através do eletrólito. O subproduto desse processo de geração de energia é o vapor de água [1-3].

Zircônia estabilizada com 8% mol de ítria (ZEI8) é o material mais utilizado como eletrólito em pilha a combustível de óxido sólido, por apresentar condutividade iônica e estabilidade química em atmosferas oxidante e redutora que permitem à pilha apresentar bom rendimento, quando operando em torno de $1000^\circ C$ [3]. A ZEI8 possui estrutura cristalina tipo fluorita [4-6] e, devido à substituição do Zr^{+4} por Y^{+3} vacâncias de oxigênio ($V\ddot{O}$) são criadas de acordo com a Equação 1 [7], usando notação Kroger-Vink.



Sendo $V\ddot{O}$ o defeito cristalino responsável pela elevada condutividade iônica da ZEI8 em altas temperaturas. A condutividade total a $500^\circ C$ é aproximadamente $2 \times 10^{-3} S cm^{-1}$ [8, 9] e a $1000^\circ C$ é $10^{-1} S cm^{-1}$ [8].

Céria dopada com terras raras tem sido muito investigada nos últimos anos para ser utilizada como eletrólito sólido em pilhas a combustível. Céria, também, possui estrutura cristalina tipo fluorita e, quando dopada com íons trivalentes, apresenta condutividade iônica superior à da ZEI. Os principais dopantes são Y^{+3} , Gd^{+3} e Sm^{+3} [9-13] e a reação de criação das vacâncias é semelhante à Equação 1. A condutividade elétrica da rede de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$, a $500^\circ C$ varia entre 10^{-3} e $10^{-4} S cm^{-1}$ ($0,05 \leq x \leq 0,3$), sendo o maior valor para $x = 0,1$ [14].

A condutividade iônica de eletrólitos policristalinos é dependente das características da microestrutura sendo a composição, a pureza da matéria prima utilizada e a temperatura de sinterização parâmetros relevantes para o desenvolvimento da microestrutura [15, 16]. A condutividade elétrica do grão σ_G é independente do tamanho de grão. Por outro lado, a literatura mostra que a relação entre a condutividade do contorno de grão σ_{CG} e tamanho de grão depende do material e da pureza. Para ZEI, um aumento proporcional ao tamanho de grão é verificado, inicialmente, até o grão atingir um valor crítico a partir do qual σ_{CG} passar a ser independente do tamanho de grão [17], já para céria dopada com gadolínio σ_{CG} , diminui com o aumento do tamanho de grão [15]. De maneira geral, o contorno de grão é uma região crítica, pois pode apresentar elevada resistividade elétrica devido tanto à camada de carga espacial [18, 19], como à presença de filme silicoso [14, 20]. A redução da densidade relativa do material policristalino reduz a condutividade total [21].

A elevada resistividade do contorno de grão da céria dopada ainda não é bem entendida. A discussão é conduzida da mesma forma que ocorreu com a zircônia, atribuindo a alta resistividade do contorno à presença de segunda fase introduzida devido a impurezas, principalmente silício. A literatura menciona que essa impureza pode ser proveniente da própria matéria prima e, até mesmo, ser introduzida durante o processamento, advinda dos refratários dos fornos utilizados [14]. Outros aspectos importantes a destacar-se são: a resistividade do contorno de grão varia, substancialmente, com o teor de dopante tanto para Gd [14] como para Y [22] e a resistividade aumenta com o tamanho de grão. As pesquisas em andamento no LAPCEC têm indicado que a fase presente em contornos de grãos de eletrólitos de céria é extremamente sensível não só à pureza da matéria prima, mas também ao tipo de dopante utilizado. A grande sensibilidade também tem sido observada às condições de processamento.

Comparada à zircônia, a céria como eletrólito sólido possui vantagens e desvantagens. A principal vantagem é a maior condutividade iônica do grão, que se prevalecer na condutividade total, viabilizará temperaturas menores de operação da célula [1-3, 23]. Uma das desvantagens é que a céria, mesmo dopada, apresenta condutividade eletrônica em baixas pressões parciais de oxigênio [1-3, 9, 23, 24]. A origem da condução eletrônica é a redução parcial da rede CeO_2 , de acordo com a equação a seguir.



Resultados da literatura estabelecem que a condutividade eletrônica pode ser minimizada através de co-dopagem que criam armadilhas as quais capturam os elétrons reduzindo assim a condutividade eletrônica [25]. Contudo, esse resultado é controverso [14].

Neste trabalho, a condutividade elétrica de céria dopada com ítria e gadolínia é discutida em função das microestruturas obtidas em diferentes condições de sinterização. Resultados de zircônia estabilizada com 8 %mol de ítria, também, são apresentados, neste trabalho, com o objetivo de usá-los como uma referência, pois é esse o eletrólito sólido cerâmico mais estudado e utilizado na montagem de células a combustível de óxido sólido.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As matérias primas utilizadas, neste trabalho, foram CeO₂ (99,9%), Gd₂O₃ (99,9%), Ce(NO₃)₃.6H₂O (99% sendo 1% La) e Y(NO₃)₃.6H₂O fornecidas pela Aldrich, Y₂O₃ (99,99%), da Alfa Aesar e ZrO₂ estabilizada com 8 %mol Y₂O₃, fornecida pela Tosoh. A Tabela 1 mostra as composições investigadas neste trabalho e também suas denominações.

Tabela 1: Composições investigadas neste trabalho e denominações

Denominação	% em mol			
	CeO ₂	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZrO ₂ estabilizada
CeGd12,5	87,5	12,5		
CeY10	90,0		10,0	
ZEI				100,0

A preparação dos pós para conformação seguiu rotas distintas:

- a composição ZEI foi misturada em álcool isopropílico com 2% em peso de PolivinilButiral B-98 (PVB), fornecido pela Solutia, em moinho de bolas. A suspensão foi seca, o pó granulado em malha de nylon 80 mesh;

- a composição CeGd12,5 foi preparada misturando os óxidos de interesse em álcool isopropílico em moinho de bolas, a suspensão foi seca, o pó desaglomerado em malha de nylon 80 mesh, calcinado a 550 °C durante 1 hora, moído em álcool isopropílico e calcinado novamente. Após a segunda calcinação o pó foi moído em moinho de bolas com álcool isopropílico e 2 % em peso de PVB. A suspensão foi seca, o pó granulado em malha de nylon 80 mesh;

- a composição CeY10 foi preparada pelo processo citrato modificado, no qual o etileno glicol é substituído por hidroxietilcelulose [26]. O precursor obtido após secagem da solução de nitratos foi calcinado a 800 °C. O pó calcinado foi desaglomerado em moinho de bolas de zircônia (Tosoh) em álcool isopropílico contendo 2 % em peso de PVB. A suspensão foi seca, o pó granulado em malha de nylon 80 mesh.

Corpos de prova foram conformados na forma de pastilhas por prensagem isostática a 220 MPa. Cada composição foi sinterizada em condições específicas: ZEI foi sinterizada no intervalo entre 1400 e 1600 °C com patamar de 2 h; CeY10 entre 1450 e 1600 °C, com patamar de 2h e CeGd12,5 a 1500 e 1600 °C, com patamar de 2 e 8 h. A densidade das amostras sinterizadas foi medida pela técnica de imersão em álcool isopropílico utilizando balança de cinco dígitos (Mettler-Toledo AX204). A análise da microestrutura foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV - Philips XL30 FEG) em superfícies polidas e atacadas termicamente em temperatura 100 °C abaixo da temperatura de sinterização durante 6 minutos. As análises foram realizadas no modo SE (secondary eletrons) e modo BSE (backscattered elétrons) [27]. A Medição da condutividade elétrica, com eletrodos de Pt, foi realizada por espectroscopia de impedância (EI) ao ar e na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz (HP 4192A), com nível de tensão de 0,5 V e temperatura entre 200 e 600 °C.

A análise do espectro de impedância foi realizada utilizando programa computacional específico que fornece os parâmetros elétricos característicos do grão e contorno de grão, tais como resistência, capacitância e tempo de relaxação (τ). Além desses parâmetros, a análise fornece o ângulo de descentralização de cada semicírculo. A Figura 1 ilustra os parâmetros fornecidos pela análise. A partir dos valores da resistência do grão (RG) e contorno de grão (RCG), são calculadas as condutividades elétricas, usando as relações 3, 4 e 5.

$$\sigma_G = L / R_G A \quad (3)$$

$$\sigma_{CG} = L / R_{CG} A \tag{4}$$

$$\sigma_G = L / (R_G + R_{CG}) A \tag{5}$$

Onde A e L são a área do eletrodo e espessura da amostra, respectivamente.

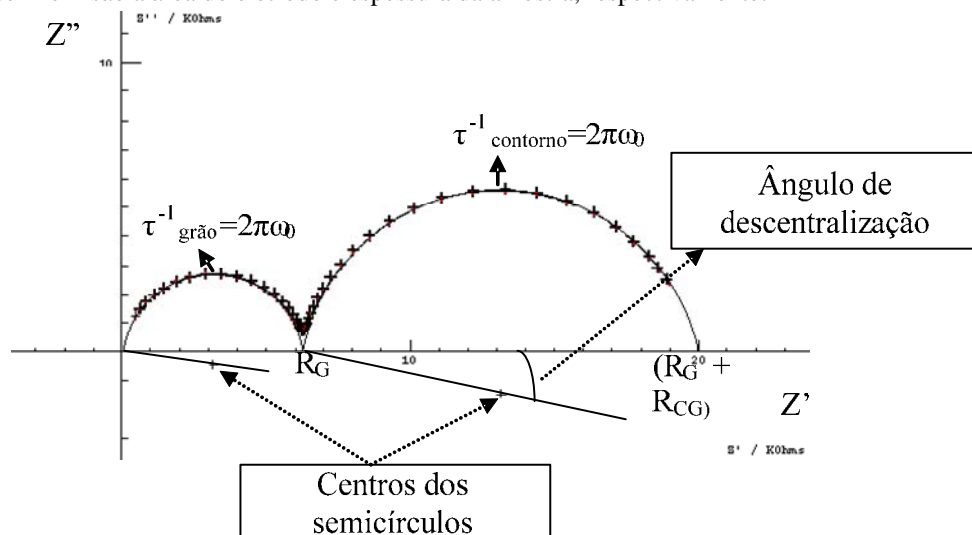


Figura 1: Espectro de impedância típico para condutor iônico

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Densidade de corpos sinterizados

A Tabela 2 mostra as densidades de amostras sinterizadas. Todas as condições de sinterização forneceram densidade $\geq 97\%$ da densidade real. Esse parâmetro é importante para que as condutividades elétricas das amostras possam ser comparadas sem que a porosidade influencie na discussão. As composições CeGd12,5 e ZEI apresentaram pequeno incremento na densidade com o aumento da temperatura de sinterização, enquanto a CeY10 apresentou decréscimo. Esse comportamento pode estar associado à evolução da composição da segunda fase com o aumento da temperatura de sinterização, a ser abordado no item 3.2.

Tabela 2: Densidade de amostras sinterizadas

Composição	Densidade (g/cm ³)			
	(% da densidade real)			
	1400 °C	1450 °C	1500 °C	1600 °C
CeGd12,5			7,01 ± 0,06 (2 h patamar) (97,0)	7,07 ± 0,03 2 h patamar (97,7)
			7,03 ± 0,06 (8 h patamar) (97,2)	
CeY10	-----	6,66 ± 0,02 (98,7)	6,64 ± 0,02 (98,4)	6,63 ± 0,01 (98,2)
ZEI	5,88 ± 0,02 (99,7)		5,89 ± 0,01 (99,8)	5,90 ± 0,01 (100)

3.2 Microestruturas

3.2.1 Zircônia estabilizada (ZEI)

A Figura 2 mostra micrografia de amostras ZEI sinterizadas a 1500 e 1600 °C com patamar de 2 h, obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfícies polidas e atacadas termicamente. Com aumento da temperatura de sinterização, ocorreu acentuado crescimento de grão. Dentro da resolução da técnica utilizada, os contornos de grão apresentam-se finos e não é observada a presença de segunda fase, mesmo na imagem obtida em modo BSE. A ausência de segunda fase atende às expectativas, visto que a matéria prima é de alta pureza, com teor de sílica inferior a 50 ppm.

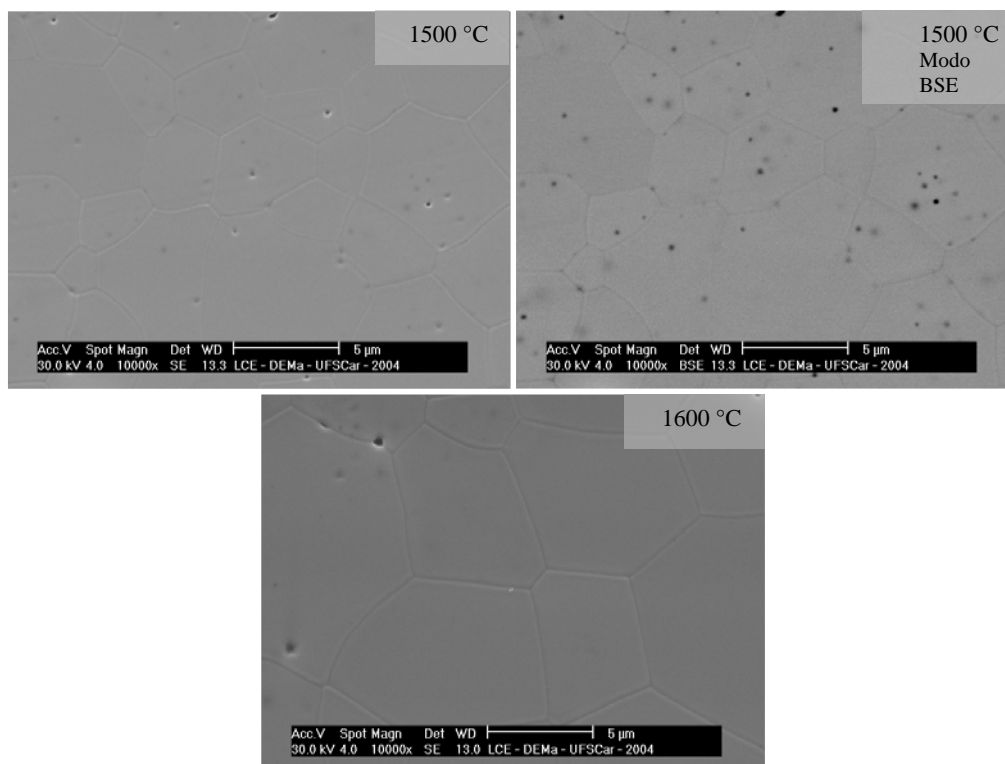


Figura 2: Microestruturas de amostras ZEI, sinterizadas a 1500 e 1600 °C, com patamar de 2 h, obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

3.2.2 Ceria dopada com ítria (CY10)

Apesar das amostras da composição CeY10 terem sido preparadas pelo processo citrato com reagentes de alta pureza, foi detectada a presença de segunda fase em análise por MEV, em superfícies polidas e termicamente atacadas, mesmo em amostras sinterizadas em temperatura tão baixa quanto 1450 °C. A visualização da segunda fase foi possível devido ao processo de exudação que ocorreu durante o ataque térmico, como já observado em zircônia de baixa pureza [28]. Foi detectado, também, que a morfologia da segunda fase, na superfície termicamente atacada, varia com a temperatura de sinterização, como mostra a Figura 3. Por outro lado, os poros foram detectados, preferencialmente, nos pontos tripos, para todas as temperaturas de sinterização.

A Figura 4 mostra as mesmas microestruturas da Figura 3, porém obtidas no modo BSE, durante a análise de microscopia eletrônica. A variação de tonalidade da segunda fase, com a temperatura de sinterização, indica a mudança de composição química dessa fase, o que pode ser responsável pelas diferentes morfologias e redução da densidade com o aumento da temperatura de sinterização.

A origem da segunda fase está em investigação. Contudo, já pode ser afirmado que ela é intrínseca à composição, apesar da elevada pureza dos reagentes utilizados. Essa afirmação é baseada na reprodução da microestrutura utilizando vários lotes distintos das matérias primas e com matérias primas de mesmo grau de pureza, mas de outros fornecedores.

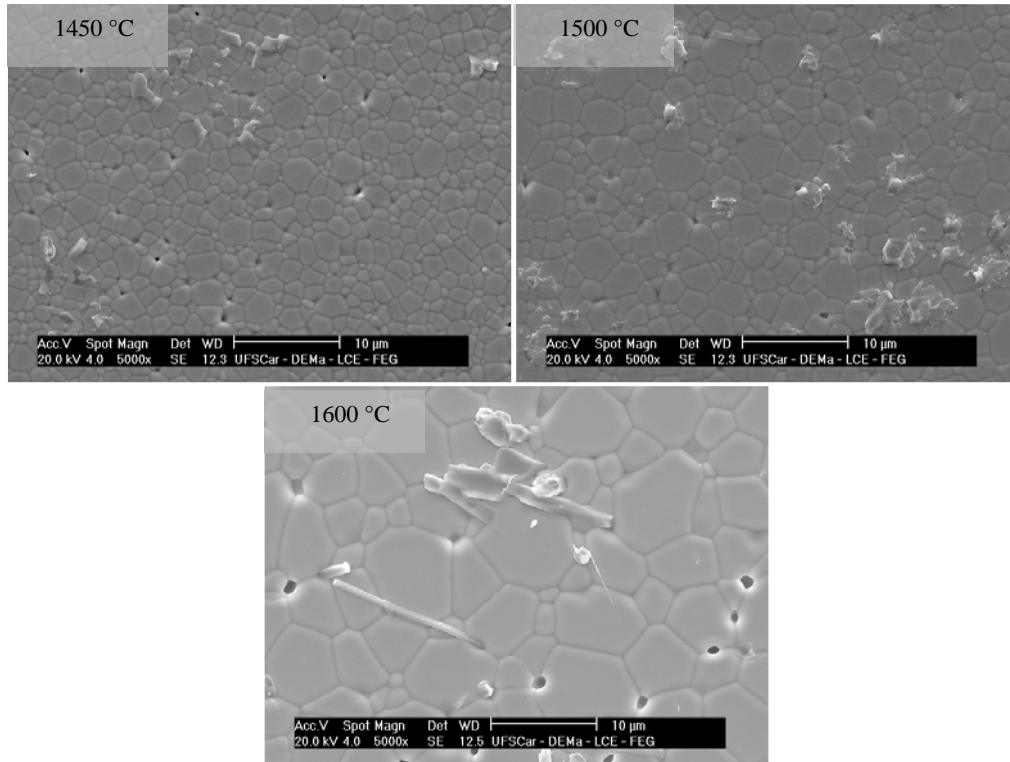


Figura 3: Microestruturas de amostras CeY10, sinterizadas a 1450, 1500 e 1600 °C, com patamar de 2 h, obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfícies polidas e termicamente atacadas.

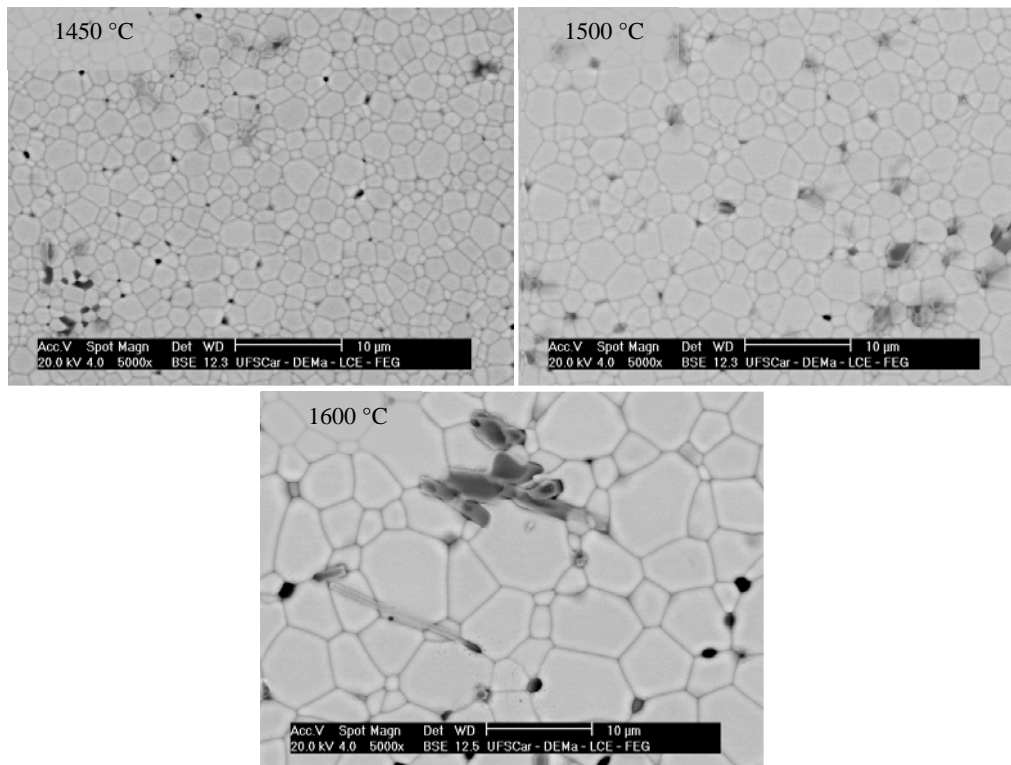


Figura 4: Microestruturas mostradas na Figura 3 porem obtidas no modo elétrons retroespalhados.

3.2.3 Céria dopada com gadolína (CeGd12,5)

A Figura 5 mostra as microestruturas de amostras da composição CeGd12,5 sinterizadas a 1500 e 1600 °C, com patamar de 2 h. A microestrutura da amostra sinterizada a 1500 °C apresenta grãos muito pequenos, enquanto que acentuado crescimento de grão ocorreu durante a sinterização a 1600 °C. Diferente do que foi observado na composição CY10, as superfícies polidas e termicamente atacadas não apresentam segunda fase, mesmo em superfície de amostra sinterizada a 1600 °C e analisada no modo BSE. Porém, a imagem da superfície de fratura da amostra sinterizada a 1600 °C mostra pequena quantidade de segunda fase no contorno de grão, como destacado na Figura 4. Considerando que as matérias primas utilizadas para preparar as composições CY10 e CeGd12,5 são de grau de pureza semelhante e a composição CeGd12,5 apresenta quantidade de segunda fase muito menor que a composição CY10, pode-se supor que a formação da segunda fase em CY10 esteja associada ao tipo de dopante.

Considerando que o aumento da temperatura de sinterização de 1500 para 1600 °C, com patamar de 2 h, da composição CeGd12,5 promoveu acentuado crescimento de grão, como mostra a Figura 5, optou-se por aumentar o tempo de patamar a 1500 °C para 8 h, visando permitir o crescimento de grão em temperatura menor e, por conseqüência, ter maior controle sobre a formação de segunda fase. A Figura 6 compara as microestruturas obtidas com 2 e 8 h de patamar. Com patamar de 8 h, foi obtido tamanho de grão intermediário e não foi observada a presença de segunda fase.

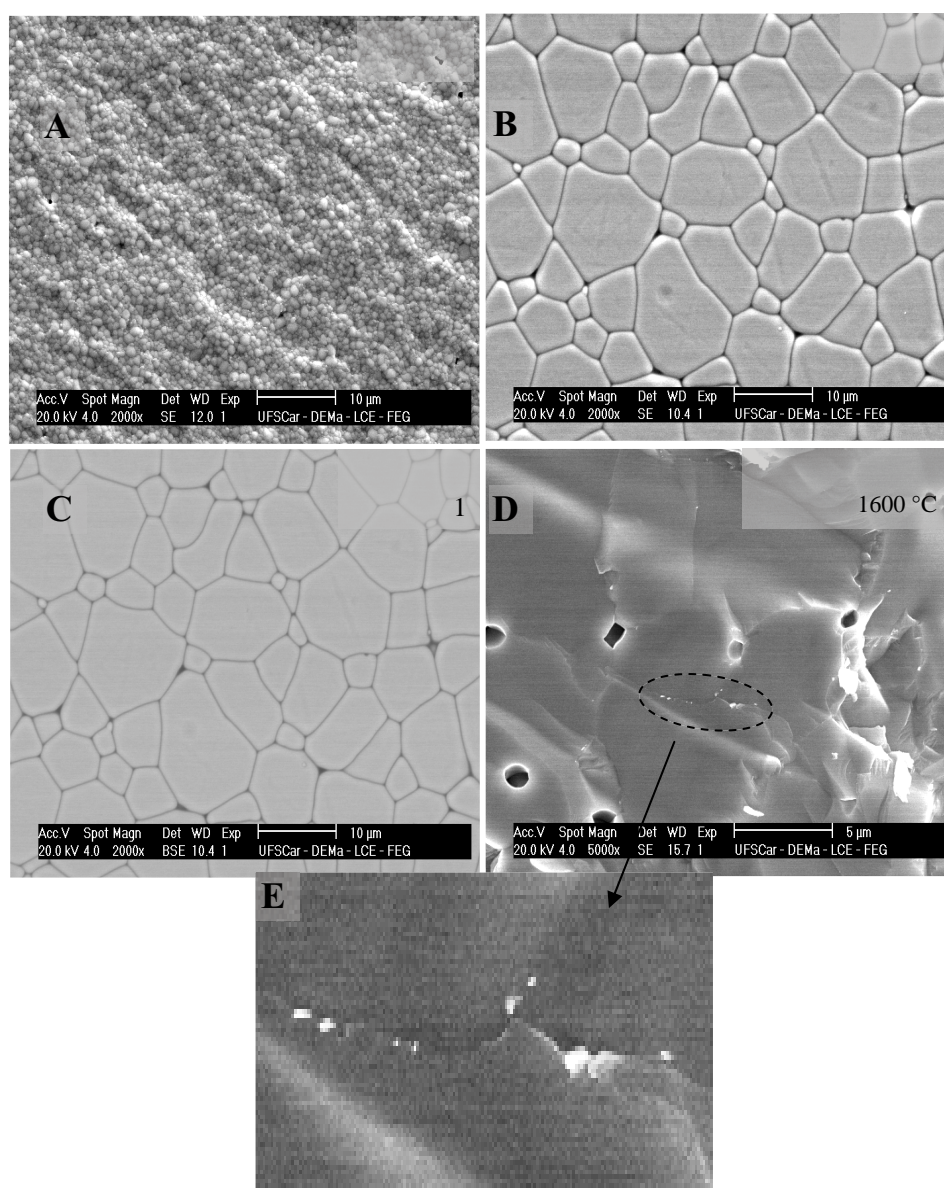


Figura 5: Microestruturas da composição CeGd12,5: **A** e **B**: Superfícies polidas e atacadas de amostra sinterizada a 1500 °C – 2 h e 1600 °C – 2 h, respectivamente; **C**: mesma superfície de **B**, obtida no modo BSE; **D**: superfície de fratura da amostra sinterizada a 1600 °C – 2 h; **E**: ampliação da região de contorno de grão da foto D.

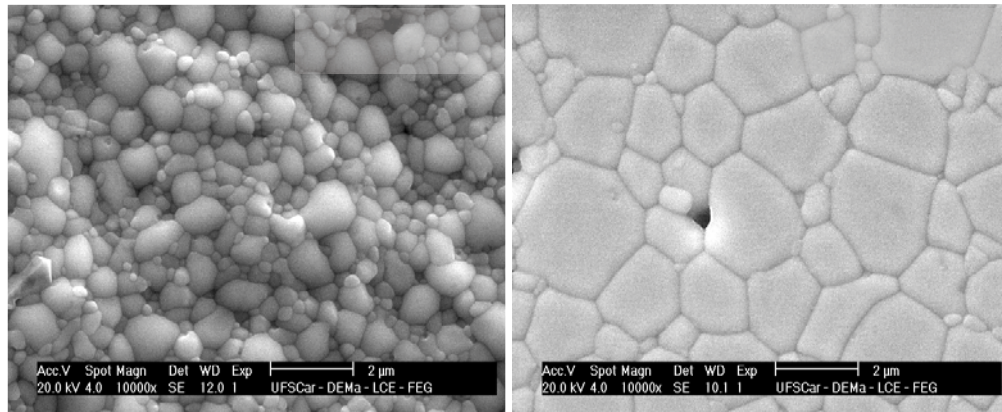


Figura 6: Efeito do patamar de sinterização a 1500 °C na microestrutura da composição CeGd12,5

3.3 Condutividade elétrica

3.3.1 Espectros de impedância

A condutividade elétrica das amostras sinterizadas foi medida por espectroscopia de impedância, que permite separar as contribuições do grão e do contorno de grão para a condutividade total [29]. Uma análise qualitativa simples dos espectros de impedância permite estabelecer diferenças entre amostras de composições distintas, como também visualizar modificações, na amostra, introduzidas por variação da temperatura de sinterização. A Figura 7 mostra os espectros de impedância de amostras ZEI sinterizadas a 1400, 1500 e 1600 °C – 2 h, obtidos a 300 e 500 °C. Os espectros obtidos a 300 °C mostram um grande semicírculo a esquerda, região de alta frequência, devido à resposta elétrica do grão e um pequeno semicírculo a direita, devido ao contorno de grão. Portanto, a contribuição do contorno de grão para a resistência total da amostra é muito baixa e diminui com o aumento da temperatura de sinterização. Os espectros obtidos a 500 °C, dada a faixa de frequência utilizada, mostram um pequeno intervalo do semicírculo do grão, sendo que a maior parte dos espectros é formada pela resposta da interface amostra-eletrodo. Outra informação importante é o ângulo de descentralização dos semicírculos que compõem o espectro de impedância, definido no item 2. Ângulo de descentralização está relacionado à heterogeneidade composicional da microestrutura, isto é, o semicírculo obtido experimentalmente é resultante da combinação de vários semicírculos. O ângulo de descentralização do semicírculo do grão obtido a 300 °C diminui levemente com o aumento da temperatura de sinterização, como mostra a Figura 8.

A Figura 9 mostra os espectros de impedância da composição CeY10, sinterizada entre 1450 e 1600 °C, também obtidos a 300 e 500 °C. A forma dos espectros é completamente diferente daqueles obtidos para a composição ZEI (Figura 7). Os espectros obtidos a 300 °C apresentam um pequeno semicírculo à esquerda, devido à resposta elétrica do grão, e um grande semicírculo incompleto à direita, devido à resposta elétrica do contorno de grão. Os espectros obtidos a 500 °C já não mostram a contribuição do grão e o espectro é formado pela resposta do contorno e eletrodo. O ângulo de descentralização, tanto do semicírculo relativo ao grão obtido a 300 °C, como do contorno de grão obtido a 500 °C, diminuiu com o aumento da temperatura de sinterização de 1450 para 1500 °C, como mostra a Figura 8. A redução do ângulo de descentralização do semicírculo do contorno de grão pode ser interpretado, baseando-se nas modificações das microestruturas, mostradas nas Figuras 3 e 4. A modificação da composição e a distribuição da segunda fase, com o aumento da temperatura de sinterização, como abordado anteriormente, tornam mais homogêneos os contornos de grão que participam da condução elétrica.

Os espectros de impedância obtidos para amostras da composição CeGd12,5 sinterizadas a 1500 °C com patamar de 2 e 8 horas, obtidos 300 e 500 °C, são mostrados na Figura 10. O aumento do tempo de patamar promoveu mudanças significativas nos espectros das quais destacamos o significativo aumento do ângulo de descentralização do semicírculo relativo ao contorno de grão obtido a 500 °C, como pode ser observado nas Figuras 8 e 10. É importante destacar que o ângulo de descentralização relativo ao contorno de grão da amostra sinterizada com patamar de 2 h é excepcionalmente baixo, indicando elevada homogeneidade do contorno. A descentralização do semicírculo da amostra sinterizada com patamar de 8 h é devido à deformação que ocorreu a esquerda do semicírculo. Essa deformação torna-se ainda mais acentuada em amostra sinterizada a 1600 °C com 2 h de patamar, como mostra a Figura 11. O ângulo de descentralização, nessa última condição, não foi obtido, pois o programa computacional utilizado para análise do espectro não permite o ajuste de semicírculos com elevado ângulo de descentralização. A intensa

deformação do semicírculo do contorno de grão leva supor que, com o aumento da temperatura de sinterização, ou tempo de patamar, novas interfaces eletricamente ativas são criadas, sendo as interfaces “grão CeGd12,5-segunda fase” as mais prováveis.

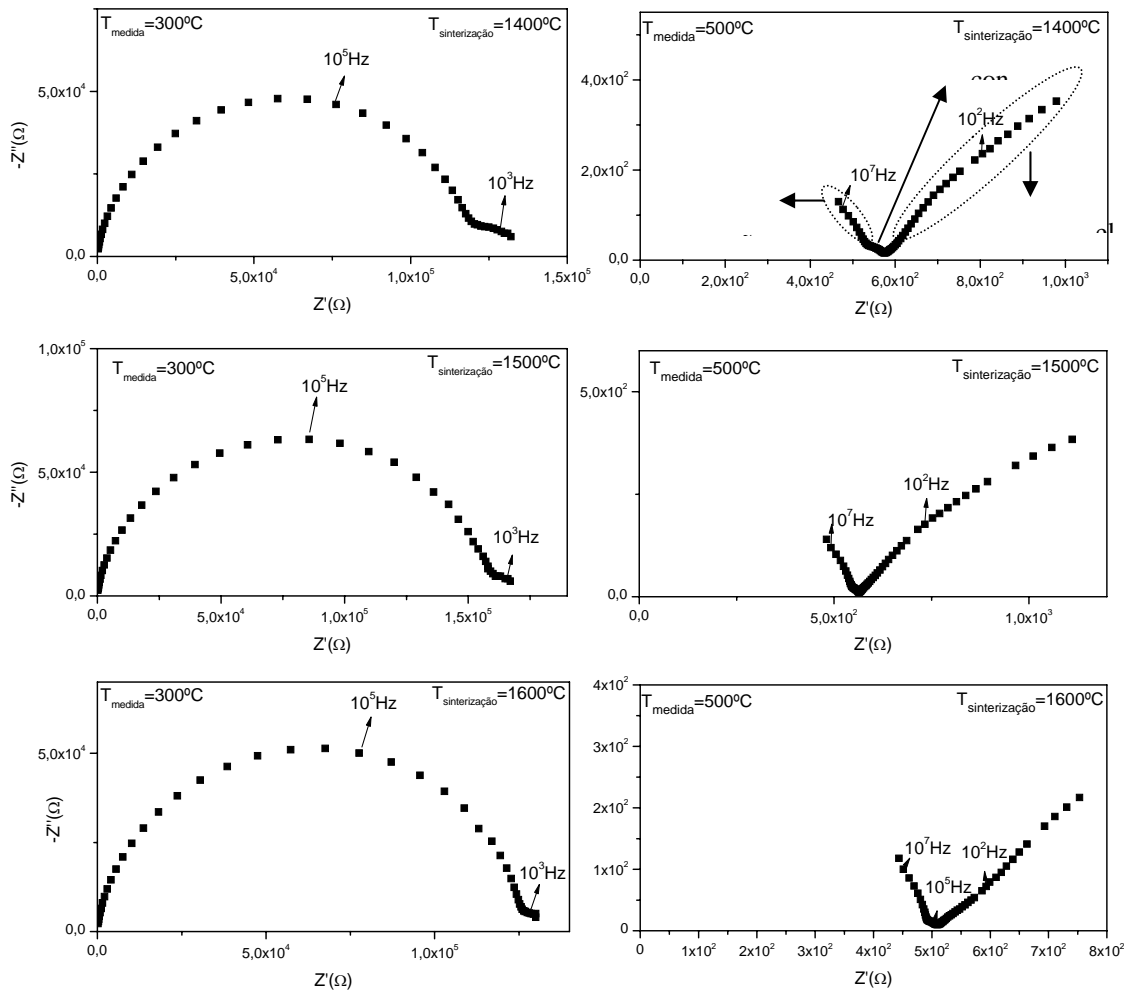


Figura 7: Espectros de impedância da composição ZEI sinterizada a 1400, 1500 e 1600 °C – 2 h, obtidos a 300 e 500 °C.

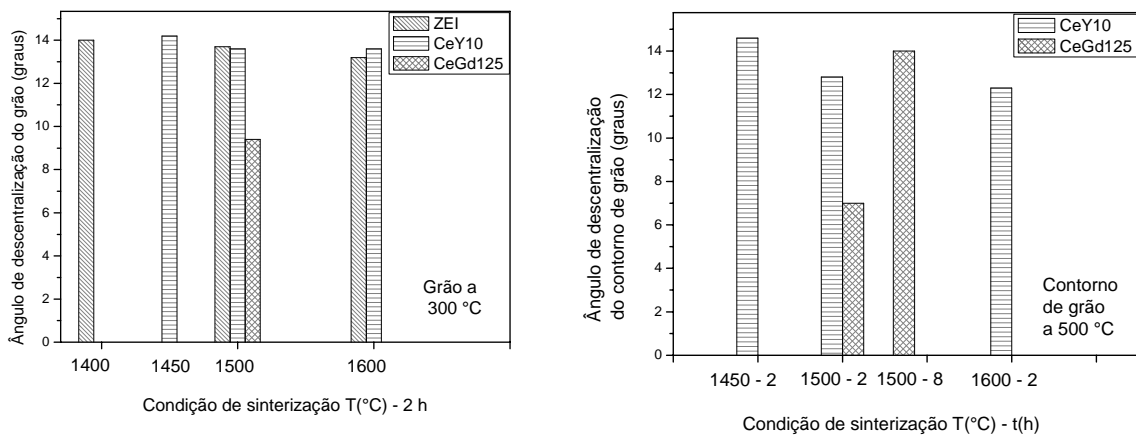


Figura 8: Ângulo de descentralização dos semicírculos do grão a 300 °C e contorno de grão a 500 °C em função da condição de sinterização

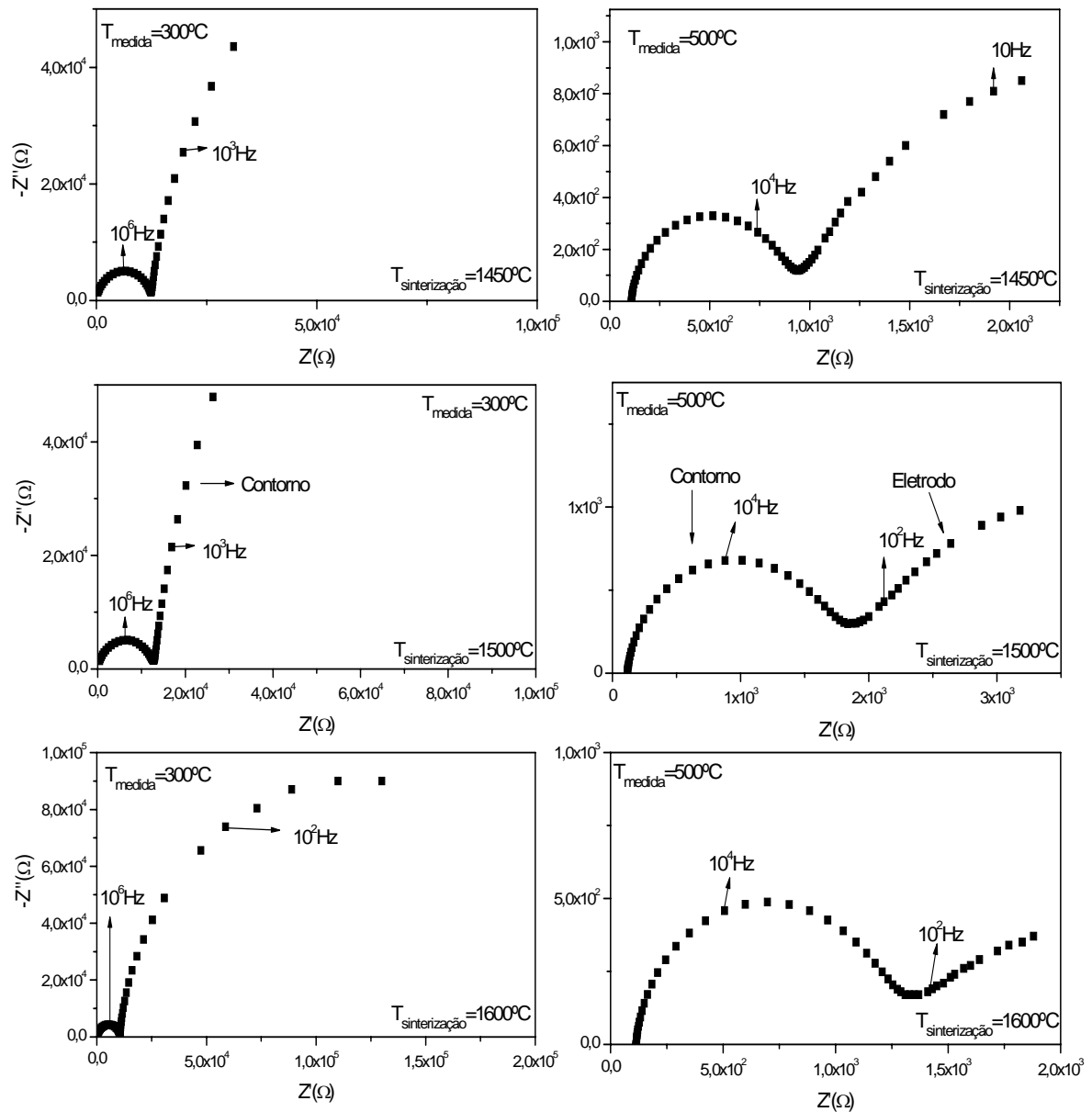


Figura 9: Espectros de impedância da composição CeY10 sinterizada a 1450, 1500 e 1600 °C – 2 h, obtidos a 300 e 500 °C.

A análise do ângulo de descentralização oferece informação apenas sobre a homogeneidade da microestrutura, contudo essa informação é muito importante para auxiliar na interpretação da evolução microestrutural, fornecendo assim subsídios para planejamento das condições de sinterização das composições de interesse. É importante destacar que nem sempre a microestrutura mais homogênea é a mais condutiva.

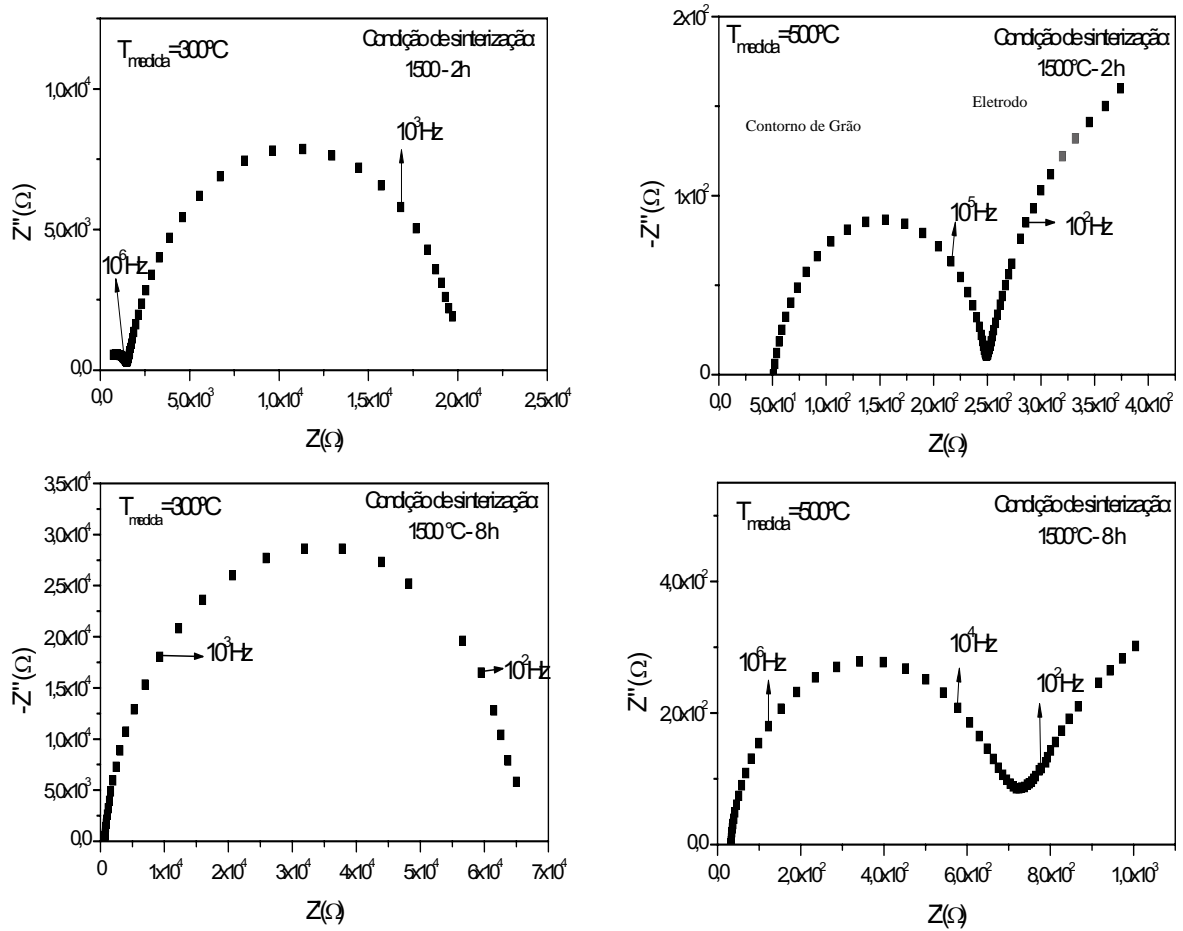


Figura 10: Espectros de impedância da composição CeGd_{12,5} sinterizada a 1500 com 2 e 8 h de patamar, obtidos a 300 e 500 °C.

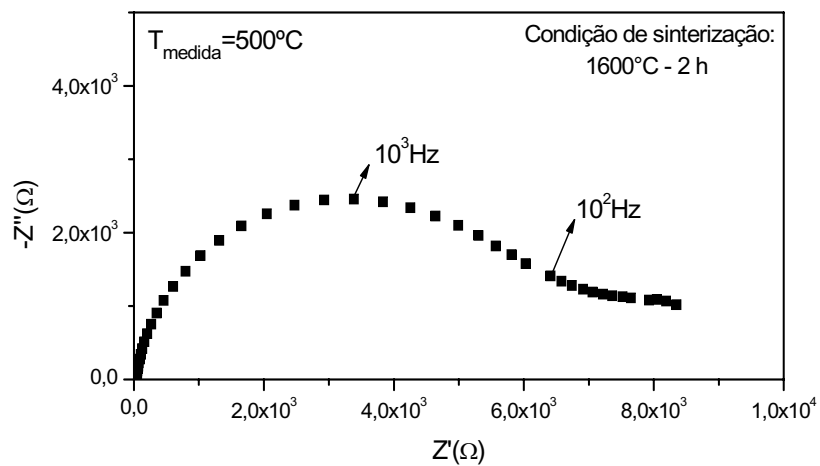


Figura 11: Espectro de impedância da composição CeGd_{12,5} sinterizada a 1600, com 2 h de patamar, obtido a 500 °C.

3.3.2 Gráficos de Arrhenius e energia de ativação

A análise dos espectros de impedância, utilizando programa computacional específico, forneceu parâmetros característicos do grão e contorno, tais como: resistência elétrica do grão, capacitância e tempo de relaxação. Neste trabalho, apenas a resistência elétrica do grão e contorno serão utilizados. A partir dos valores desses parâmetros, obtidos para várias temperaturas de medida, e dos valores geométricos da amostra, foram calculados os valores de condutividade, como descrito no item 2, e traçados os gráficos de Arrhenius, para amostras obtidas nas diferentes condições de sinterização.

A Figura 12 mostra os gráficos de Arrhenius entre 250 e 560 °C da composição ZEI, sinterizada entre 1400 e 1600 °C. A condutividade elétrica do grão não foi sensível à temperatura de sinterização, enquanto que a condutividade do contorno aumentou. A condutividade do contorno da amostra sinterizada a 1600 °C não aparece no gráfico, porque a resistência elétrica do contorno foi tão baixa que não permitiu a análise do semicírculo, conforme pode ser visto na Figura 7.

Os gráficos de Arrhenius de amostras da composição CeY10, sinterizadas entre 1450 e 1600 °C, são mostrados na Figura 13. A condutividade elétrica do grão, também, não variou com a temperatura de sinterização, enquanto que amostra sinterizada a 1450 °C apresentou a maior condutividade de contorno de grão. O decréscimo observado em amostras sinterizadas em temperaturas maiores pode ser associado à distribuição da segunda fase ao longo do contorno, atuando como bloqueio ao movimento do portador.

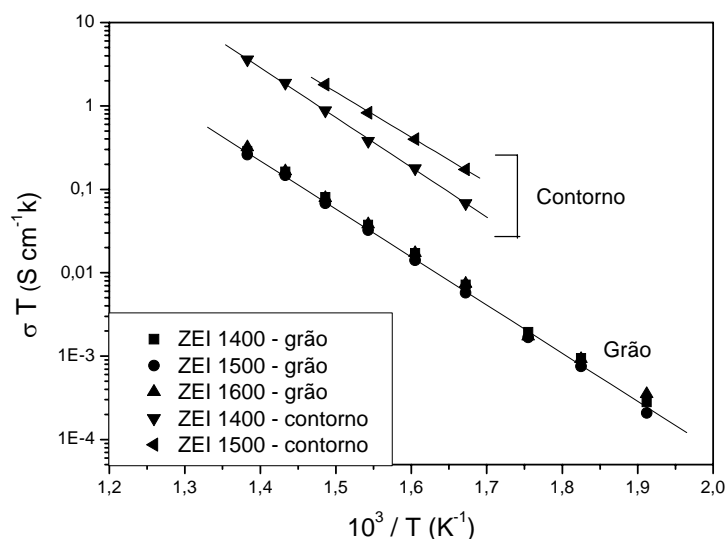


Figura 12: Gráfico de Arrhenius para condutividade elétrica do grão e contorno de grão da composição ZEI sinterizada entre 1400 e 1600 °C.

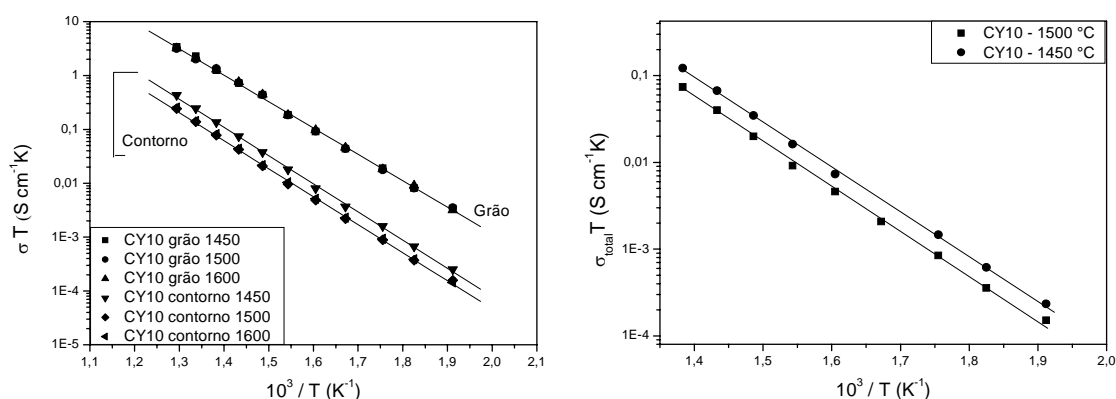


Figura 13: Gráfico de Arrhenius para condutividade elétrica do grão e contorno de grão da composição CeY10 sinterizada entre 1450 e 1600 °C.

A Figura 14 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica da composição CeGd12,5 sinterizada a 1500 °C, com 2 e 8 h de patamar. A condutividade elétrica do grão aumentou com o elevação do tempo de patamar, enquanto a condutividade do contorno de grão sofreu pequeno decréscimo em baixa temperatura de medida, porém tendendo para mesmos valores em alta temperatura. A Figura 14B compara a condutividade total das amostras sinterizadas nas duas condições. É observado que, apesar da maior condutividade do grão da amostra sinterizada com 2 h de patamar, a condutividade total é controlada pela condutividade do contorno de grão, sendo o incremento obtido na condutividade do grão com aumento do tempo do patamar totalmente neutralizado pela baixa condutividade do contorno.

A Figura 15 compara os gráficos de Arrhenius das condutividades do grão, do contorno de grão e do total das amostras mais condutivas de céria dopada, isto é, CeY10 sinterizada a 1450 °C – 2h, CeGd12,5 sinterizada a 1500 °C – 2h, com a ZEI sinterizada a 1500 °C – 2h. No intervalo de temperatura analisado, a maior condutividade elétrica do grão foi obtida pela composição CeGd12,5 e a menor foi para a composição ZEI, Figura 15A. Contudo, a composição ZEI apresenta maior condutividade de contorno de grão e CeGd12,5 a segunda mais condutiva (Figura 15B). Esses comportamentos garantem maior condutividade total (Figura 15C), para a composição CeGd12,5 até 550 °C. Em temperaturas superiores, a condutividade da composição ZEI torna-se maior. O gráfico de Arrhenius da condutividade do grão da composição CeGd12,5, mostrado na Figura 15A, apresenta mudança de inclinação em torno de 440 °C. Esse comportamento é atribuído à dissociação do complexo (Gd'Ce-Vö) [14].

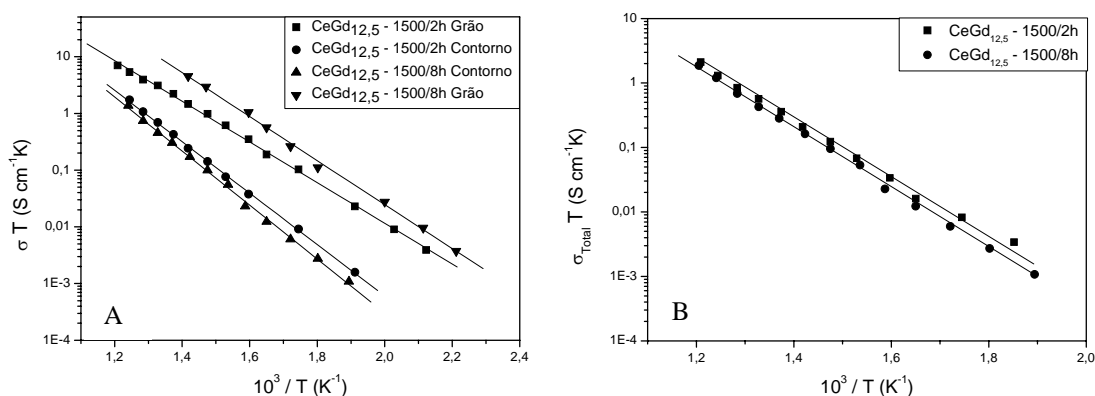


Figura 14: Gráfico de Arrhenius para condutividade elétrica da composição CeGd12,5 sinterizada a 1500 °C, com 2 e 8 h de patamar. **A:** do grão e contorno de grão, **B:** total

Portanto, para que a composição CeGd12,5 apresente condutividade elétrica superior a ZEI em temperatura elevada, é necessário estabelecer condições de sinterização que minimizem o efeito bloqueante do contorno de grão. Porém, é importante esclarecer que a condutividade do contorno de grão obtida pela relação $\sigma = L/RA$, parâmetros definidos no item 2, não representa a verdadeira condutividade do contorno pois não leva em consideração a área do contorno de grão que participa do processo de condução. Uma maneira de minimizar a discrepância entre o valor obtido da condutividade do contorno e o real é dividir o valor experimental pelo tamanho de grão. O valor obtido dessa maneira é chamado condutividade específica do contorno de grão, σ_{cg}^{esp} [30]. A Figura 16 mostra os gráficos de Arrhenius para σ_{cg}^{esp} , onde é observado que a composição CeGd12,5 apresenta σ_{cg}^{esp} muito próxima à da ZEI8. Portanto, para que a condutividade total da CeGd12,5 seja superior à da ZEI8, é necessário estimular o crescimento de grão da CeGd12,5 sem alterar as características do contorno. Considerando que tanto o aumento da temperatura de sinterização, como tempo de patamar promovem modificações no contorno, um possível procedimento para estimular o crescimento de grão seria a alteração da difusão durante a sinterização, através de co-dopagem.

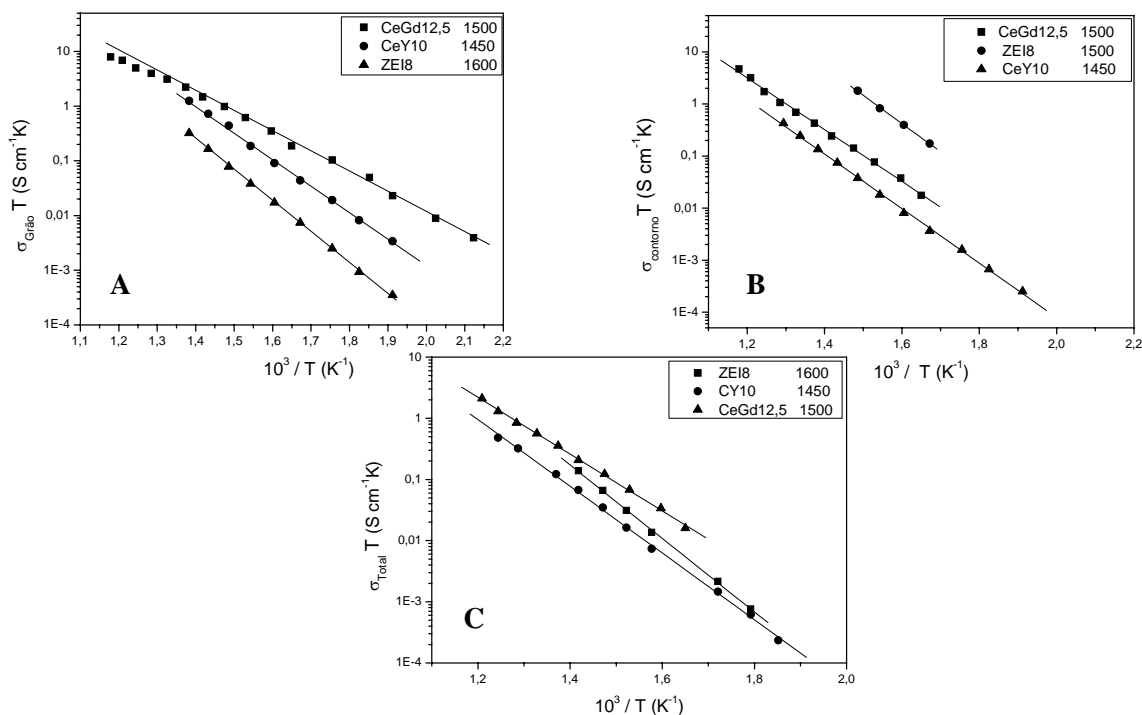


Figura 15: Gráfico de Arrhenius para condutividade elétrica das composições CeY10 sinterizada a 1450 °C – 2h, CeGd12,5 sinterizada a 1500 °C – 2h e ZEI sinterizada a 1500 °C – 2h

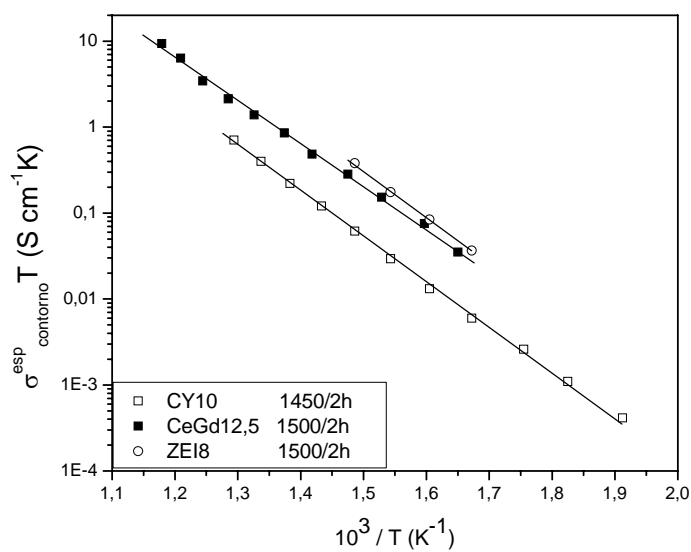


Figura 16: Condutividade específica do contorno de grão para as composições: CY10 sinterizada a 1450 °C – 2h, CeGd12,5 e ZEI8 sinterizadas a 1500 – 2h.

A Tabela 3 mostra os valores de energia de ativação E obtidos a partir dos gráficos de Arrhenius para $T \leq 500$ °C. A composição CeGd12,5 apresenta a menor energia de ativação tanto para a condução no grão como contorno de grão.

Tabela 3: Energia de ativação do grão (E_G), contorno (E_{CG}) e total (E_T)

Composição	Sinterização (°C-h)	E_G (eV)	E_{CG} (eV)	E_T (eV)
CeGd12,5	1500-2	0,71	0,90	0,92
	1500-8	0,77	0,95	-
CeY10	1450-2	0,98	1,03	1,08
	1500-2	0,97	1,04	-
	1600-2	0,97	1,04	-
ZEI	1400-2	1,12	1,19	-
	1500-2	1,15	1,08	1,19

4 CONCLUSÕES

A condutividade elétrica do grão de céria dopada, individualmente, com 10 %mol Y_2O_3 e 12,5 %mol Gd_2O_3 é maior que da ZrO_2 dopada com 8 %mol Y_2O_3 . Contudo, a condutividade do contorno de grão de céria dopada é muito sensível às condições de sinterização, especificamente, à temperatura e ao tempo de patamar, podendo ser mais do que uma ordem de grandeza inferior à condutividade do grão. A condutividade elétrica total de céria dopada com Gd e Y é governada pela condutividade do contorno de grão.

A elevada sensibilidade da condutividade do contorno de grão de céria dopada com as condições de sinterização está relacionada com a formação e distribuição de segunda fase no contorno. A formação dessa fase depende do tipo de dopante, sendo favorecida pela presença de Y_2O_3 .

5 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo suporte financeiro e ao LCE-DEMa.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] MCINTOSH, S., GORTE, R.J., "Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells", *Chemical Review*, v. 104, n. 10, pp. 4845-4865, July, 2004.
- [2] WINCEWICZ, K.C., COOPER, J.S., "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives", *Journal of Power Sources*, v. 140, pp. 280-296, December, 2005.
- [3] ORMEROD, R.M., "Solid oxide fuel cells", *Chemical Society Review*, v. 32, pp. 17-28, November, 2003.
- [4] BADWAL, S.P.S., "Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity", *Solid State Ionics*, v. 52, pp. 23-32, August, 1992.
- [5] ZHOU, X.-D., HUEBNER, W., KOSACKI, I., ANDERSON, H.U., "Microstructure and Grain-Boundary Effect on Electrical Properties of Gadolinium-Doped Ceria", *Journal of the American Ceramic Society*, v. 85, n. 7, pp. 1757-62, July, 2002.
- [6] SUBBARAO, E.C., Department of Metallurgical Engineering-Indian Institute of Technology, Kanpur 208016, India.
- [7] PASCUAL, C., JURADO, J.R., DURAN, P., "Electrical behavior of doped-yttria stabilized zirconia ceramic materials", *Journal of Materials Science*, v. 18, pp. 1315-22, May, 1983.
- [8] FERGUS, J.W., "Electrolytes for solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, v. 162, pp. 30-34, July, 2006.
- [9] KHARTON, V.V., MARQUES, F.M.B., ATKINSON, A., "Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review", *Solid States Ionics*, v. 174, pp. 135-149, June, 2004.

- [10] KHARTON, V.V, FIGUEIREDO, F.M., NAVARRO, L., NAUMOVICH, E.N., KOVALEVSKY, A.V., YAREMCHENKO, A.A., VISKUP, A.P., CARNEIRO, A., MARQUES, F.M.B., FRADE, J. R., “Cerium-based materials for solid oxide fuel cells”, *Journal of Materials Science*, v. 36, n. 5, pp. 1105-1117, March, 2001.
- [11] MOGENSEN, M., SAMMES, N.M., TOMPSETT, G.A., “Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria”, *Solid States Ionics*, v. 129, pp. 63-94, February, 2000.
- [12] SEO, D. J., RYU, O., PARK, S.B. KIM, K.Y., SONG, R.H., “Synthesis and properties of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ solid solution prepared by flame spray pyrolysis”, *Materials Research Bulletin*, v. 41, n. 2, pp. 359-366, February, 2006.
- [13] SHA, X., LU, Z., HUANG, X. MIAO, J., JIA, L., XIN, X, SU, W., “ Preparation and properties of rare earth co-doped $Ce_{0.8}Sm_{0.2-x}Y_xO_{1.9}$ ”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 424, pp. 315-321, January, 2006.
- [14] STEELE, B.C.H., “Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{(2-y)/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C”, *Solid States Ionics*, v. 129, pp. 95-110, April, 2000.
- [15] ZHANG, T.S., MA, J., CHEN, Y.Z., LUO, L. H., KONG, L.B., CHAN, S.H., “Different conduction behaviors of grain boundaries in SiO₂-containing 8YSZ and CGO20 electrolytes”, *Solid States Ionics*, v. 177, pp. 1227-1235, May, 2006.
- [16] SOUZA, D.P.F., CHINELATO, A.L., “Impure zirconia electrical conductivity enhancement by rare-earth minority ions in the Y_2O_3 RE₂O₃ ZrO₂ system”, *Journal of Materials Science*, v. 30, pp. 4355-4362, September, 1995.
- [17] VERKERK, M.J., MIDDELHUIS, B.J. BURGGRAAF, A.J., “Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity ZrO₂-Y₂O₃ ceramics”, *Solid State Ionics*, v. 6, n. 2, pp. 159-170, March, 1982.
- [18] GUO, X., “Space-charge conduction in yttria and alumina codoped-zirconia”, *Solid State Ionics*, v. 96, pp. 247-254, n. 3-4, April, 1997.
- [19] GUO, X., SINGLE, W., MAIER, J., “Blocking grain boundaries in yttria-doped and undoped ceria ceramics of high purity”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 86, n. 2, pp. 77-87, January, 2003.
- [20] ZHANG, T. S., MA, J., CHAN, S.H., KILNER, J.A., “Intermediate-temperature ionic conductivity of ceria-based solid solutions as a function of gadolinia and silica contents”, *Solid State Science*, v. 6, pp. 565-572, March. 2004.
- [21] KLEITZ, M., BERNARD, H., FERNANDES, E. SCHOULER, E., *Advance in Ceramics*, v. 3, Columbus, Ohio, A. H. Heuer and L. W. Hoops, 1981.
- [22] ZHANG, T.S., MA, J., HUANG, H.T., HING, P., XIA, Z.T., CHAN, S. H., KILNER, J. A., “Effects of dopant concentration and aging on the electrical properties of Y-doped ceria electrolytes”, *Solid State Science*, v. 5, pp. 1505-1511, October, 2003.
- [23] YAHIRO, H., EGUCHI, K., ARAI, H., “Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell”, *Solid States Ionics*, v. 1-2, n. 36, pp. 71-75, April, 1989.
- [24] Arai, H., kunisaki, T., shimizu, Y., Seiyama, t., “Electrical properties of calcia-doped ceria with oxygen ion conduction”, *Solid States Ionics*, v. 20, pp. 241-248, June, 1986.
- [25] MARICLE, D.L., SWARR, T.E., KARAVOLIS, S., “Enhanced ceria – a low temperature SOFC electrolyte”, *Solid States Ionics*, v. 52, pp. 173-182, May, 1992.

- [26] SILVA, C.L., *Obtenção, sinterização e caracterização elétrica e microestrutural de CeO₂ dopado com Y₂O₃*, Tese de M.Sc., PPG-CEM/UFSCar, São Carlos, SP, Brasil, 2001.
- [27] WATT, I.M., *The principles and practice of electron microscopy*, 1 ed., Cambridge, Cambridge University Press, 1985.
- [28] DE SOUZA, D.P.F., DE SOUZA, M.F., “Liquid phase sintering of RE₂O₃: YSZ ceramic Part I grain growth and expelling of the grain boundary glass phase”, *Journal of Materials Science*, v. 34, pp. 4023-4030, June 1998.
- [29] CHIBA, R., ISHII, T., YOSHIMURA, F. “Temperature dependence of ionic conductivity in (1-x)ZrO₂-(x-y)Sc₂O₃-yYb₂O₃ electrolyte material”, *Solid State Ionics* v. 91, pp. 249-256, October, 1996.
- [30] DE SOUZA, D.P.F., DE SOUZA, M.F., “Liquid phase sintering of RE₂O₃: YSZ ceramic Part II grain boundary electrical properties”, *Journal of Materials Science*, v. 34, pp. 6107-6114, June, 1999.