



Ana Lúcia Horovistiz Estudo de condutores iónicos à base de pirocloros
 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$



Ana Lúcia Horovistiz **Estudo de condutores iónicos à base de pirocloros**
 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Jorge Ribeiro Frade, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro e do Doutor João Carlos de Castro Abrantes, Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo.

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio

o júri

presidente

Prof. Doutor José Joaquim Cristino Teixeira Dias
Vice-Reitor da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Pedro Núñez Coello
Professor Catedrático da Universidade de La Laguna-Tenerife

Prof. Doutor Jorge Ribeiro Frade (Orientador)
Professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Fernando Bico Marques
Professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Verónica Cortés de Zea Bermudez
Professora associada da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

Prof. Doutor João Carlos de Castro Abrantes (Co-orientador)
Professor adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo

agradecimentos

Os meus sinceros agradecimentos aos meus orientadores Professor Doutor Jorge Frade e Professor Doutor João Abrantes pela permanente disponibilidade demonstrada e inestimável ajuda, sem a qual a realização deste trabalho não teria sido possível. Meus agradecimentos a Prof. Doutora Florinda Costa pela atenção e ajuda durante as primeiras etapas do trabalho.

Aos meus superiores do Laboratório da Universidade de Aveiro, Doutor Vladislav Kharton e Doutor Evgeny Naumovich pela ajuda científica e oportunidade do uso dos equipamentos. Aos meus colegas do laboratório, Doutor Duncan Fagg, Doutor Felipe Figueiredo, Doutor Alexandr Shaula, Doutor Aleksey Yaremchenko, Doutor Andrei Kovalevsky, Doutora Ekaterina Tshipis pelas sugestões que foram muito úteis à minha formação.

Ao Doutor Rogerio Hein, professor e investigador da UNESP, no Brasil, por ter-me iniciado na carreira académica e incentivado, com paciência e amizade, a progredir continuamente.

Aos meus colegas do do Instituto Superior Politécnico de Viana do Castelo, Doutora Eduarda Gomes, Eng^a Arlete Carvalho, Eng^a Grácia Costa, Doutor Manuel Ribeiro, Eng^o António Labrincha por todo o apoio e troca de ideias constantes.

A amiga Doutora Olga de Matos pela amizade sempre generosa durante minha estadia em Viana do Castelo.

Ao Doutor Augusto Barros pelo treino e ajuda nos trabalhos de microscopia, a Eng^a Célia Miranda e ao Eng^o Jorge Corker, Eng^a Conceição da Costa, pelos ensaios prestados, a D^a Maria Luísa Costa, pela orientação constante sobre questões burocráticas.

Ao Doutor Andrei Salak e Doutor Nikolai Vyshatko, pelo apoio científico disponibilidade para sugestões e troca de ideias que me ajudaram todo o tempo. A Eng^a Priscila Gonçalves pela presença constante e disponibilidade.

O meu agradecimento especial ao Doutor Dmitry Khalyavin, pela ajuda nos refinamentos de Rietveld, pelas constantes sugestões científicas, pelo apoio incondicional, amizade preciosa, que tanto me ajudaram profissional e pessoalmente.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram e incentivaram.

Ao Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, da Universidade de Aveiro, e à Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Superior Politécnico de Viana do Castelo, pelas facilidades concedidas na utilização das suas instalações.

A todos, os meus mais sinceros agradecimentos.

resumo

O presente trabalho é uma contribuição para o entendimento dos efeitos exercidos pela história térmica e condições de preparação na estrutura, microestrutura e propriedades de transporte nos materiais à base de $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Foram preparados pós por reacção no estado sólido, e amostras cerâmicas mediante sinterização a altas temperaturas e arrefecimento a taxa controlada. As amostras foram caracterizadas estruturalmente por difracção de Raios-X, incluindo refinamento estrutural, e espectroscopia Raman. Foi usada microscopia quantitativa para obter uma caracterização microestrutural detalhada. Foram preparadas três séries de composições: Série A - materiais $\text{Yb}_{2\pm x}\text{Ti}_{2\pm x}\text{O}_{7\pm d}$ com substituição parcial de Ti por Yb ou vice-versa; Série B - materiais $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7-d}$ com substituição parcial de Ti por Nb e Série C - materiais $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-d}$ com substituição parcial de Ti por Fe

A condutividade iónica dos materiais $\text{Yb}_{2\pm x}\text{Ti}_{2\pm x}\text{O}_{7\pm d}$ pode ser melhorada por variação de composição, combinada com optimização das condições de processamento, incluindo o ciclo térmico da sinterização e a preparação de pós. A influência do método de preparação de pós foi confirmada por comparação entre a condutividade de amostras da Série A preparadas por métodos alternativos, i.e., síntese química ou reacção no estado sólido. Verificou-se, por refinamento estrutural, que ocorre troca catiónica entre as posições A e B nos casos de amostras com excesso de Yb ou excesso de Ti e também uma ligeira permuta em materiais com composição nominalmente estequiométrica, isto é, $(\text{Yb}_{2-\delta}\text{Ti}_\delta)(\text{Ti}_{2-\delta}\text{Yb}_\delta)\text{O}_7$. Os resultados mostram que um pequeno excesso de Yb faz baixar a condutividade iónica e que ligeiro excesso de Ti tem efeito oposto. Estes efeitos podem ser explicados pelas diferenças estruturais significativas exercidas pela inserção parcial de Ti^{n+} na posição A e inserção parcial de Yb^{3+} na posição B do pirocloro. As maiores diferenças na condutividade foram observadas nas amostras com composição nominal $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, em concordância com efeitos estruturais e/ou microestruturais induzidos pela história térmica das amostras. A utilização de diferentes métodos de preparação de pós poderá sobrepor-se aos efeitos da história térmica, possivelmente devido a alterações na homogeneidade da distribuição catiónica das amostras. O comportamento eléctrico das fronteiras de grão também é influenciado por esses factores.

A substituição parcial de Ti por em amostras $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7-d}$ produz os efeitos previstos para a adição de um dador. A adição do Nb fez baixar a condutividade total em ar e aumenta a condutividade *tipo-n*. Para teores de Nb suficientemente elevados observou-se um patamar na variação de condutividade total com a pressão de oxigénio, correspondente a concentração electrónica constante e fixada pelo teor de Nb. O decréscimo de condutividade em condições oxidantes pode ser interpretado por alterações na química de defeitos, traduzindo-se numa evolução gradual das condições de neutralidade de $n \approx [D^*]$, em condições redutoras, para $[O_i] \approx [D^*]/2$, em condições suficientemente oxidantes.. Efeitos combinados do excesso de Yb com a adição de Nb nas composições do tipo $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7-d}$ mostra que o efeito aceitador da troca de Yb^{3+} por Ti^4 não reverte totalmente o efeito do Nb, sugerindo que a adição de Nb também afecta a mobilidade iónica.

abstract

The present work is a contribution to understand the effects of thermal history and precursor powder synthesis on structure, microstructure and transport properties for $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -based materials.

Most samples were prepared by solid state reaction, and sintered by different firing schedules, including changes in cooling rate. X-Ray diffraction, including structural refinement, and Raman spectroscopy were used for structural characterizations. Quantitative microscopy was used for detailed microstructural characterization. One prepared three series of compositions: Series A - $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-d}$ materials with partial substitution of Yb for Ti or vice-versa, $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7-d}$ materials with partial substitution of Ti by Nb, and Series C - $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-d}$ with partial substitution of Ti by Fe.

The ionic conductivity of $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-d}$ materials can be improved by compositional changes, combined with optimized processing, including thermal history and powder preparation. Effects of powder preparation were confirmed on comparing conductivity data for Series A samples prepared by different methods, i.e., chemical synthesis and solid state reaction. Structural characterization showed that cationic exchange between A and B-site positions compensates for the excess of Yb or excess of Ti. In addition, one also found anti-site cationic exchange for materials with nominal stoichiometry, i.e. $(\text{Yb}_{2-\delta}\text{Ti}_\delta)(\text{Ti}_{2-\delta}\text{Yb}_\delta)\text{O}_7$. Results show that a small Yb-excess actually suppresses the ionic conductivity. On the contrary, the highest conductivity in air was found for samples with slight excess of Ti. These effects can be explained by significant structural differences between off-stoichiometric and stoichiometric $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ are more likely to undergo significant structural changes on cooling from sintering temperatures, and thus dependence of transport properties on thermal history. The effects of powder preparation might be superimposed on those ascribed to thermal history, possibly due to differences in homogeneity of chemical composition of precursor powders. The electrical behaviour of grain boundaries is also affected by those factors.

Partial substitution of Nb for Ti in $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7-d}$ exerts effects expected for donor-type additives; this includes increase in n-type conductivity and decrease of total conductivity in air. For sufficient contents of Nb, the dependence on oxygen partial pressure shows a conductivity plateau, corresponding to constant concentration of electrons and constant conductivity. The conductivity decrease for oxidizing conditions, which can be interpreted by changes in defect chemistry, with gradual evolution in charge neutrality from electronic compensation $n \approx [D^*]$, under reducing conditions, to ionic compensation $[O_i^-] \approx [D^*]/2$, for sufficiently oxidising conditions. Combined effects of excess Yb and addition of Nb in $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7-d}$ show that acceptor-type substitution of Yb^{3+} for Ti^{4+} does not completely reverse the effects of Nb, and indicate that additions of Nb suppress the mobility of ionic species in addition to its donor effect.

ÍNDICE

1. Introdução.....	1
1.1. Considerações energéticas e ambientais.....	1
1.2. Aplicações electroquímicas de condutores iónicos de ião oxigénio	2
1.2.1. Princípios de funcionamento e circuitos equivalentes.....	2
1.2.2. Sensores electroquímicos	2
1.2.3. Aplicações baseadas em bombagem electroquímica de oxigénio.....	5
1.2.4. Pilhas de combustível.....	6
1.2.5. Electrólitos sólidos	8
1.2.6. Cátodo	9
1.2.7. Ânodo	10
1.2.8. Principais requisitos dos electrólitos sólidos em aplicações electroquímicas.....	12
1.2.8.1. Relações entre condutividade iónica e espessura	13
1.2.8.2. Influência microestrutural	15
1.2.8.3. Número de transporte iónico e domínio electrolítico.....	19
1.2.9. Mecanismos de condução iónica.....	21
1.2.10. Interação de defeitos.....	26
1.2.11. Mobilidade e condutividade	28
1.3. Principais tipos de condutores de ião oxigénio	30
1.3.1. Materiais de tipo fluorite	31
1.3.2. Materiais à base de zircónia	32
1.3.3. Materiais à base de céria	33
1.3.4. Materiais de tipo perovskite	34
1.3.5. Materiais à base de óxido de $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ e $\text{Bi}_4\text{V O}_{11}$	36
1.3.6. Materiais com estrutura de apatite.....	38
1.3.7. Materiais com estrutura de LAMOX.....	40
1.3.8. Materiais com estrutura de pirocloro.....	41
1.3.8.1. Descrição geral	41
1.3.8.2. Descrição baseada na distorção da célula tipo fluorite.....	44
1.3.8.3. Descrição baseada nas redes $\text{B}_2\text{O}(1)_6$ e $\text{A}_2\text{O}(2)$	44
1.3.8.4. Descrição baseada na estrutura do pirocloro com defeitos	45
Referências	49

2. Metodologias I.....	57
2.1. Preparação de pós por reacções no estado sólido e por liofilização.....	57
2.2. Análise estrutural.....	60
2.2.1. Difracção de Raios-X.....	60
2.2.2. Refinamento de Rietvelt.....	61
2.2.3. Espectroscopia Raman.....	65
2.3. Análise microestrutural.....	69
2.3.1. Microscopia Óptica.....	70
2.3.2. Microscopia Electrónica de Varrimento.....	72
2.4. Caracterização eléctrica e electroquímica.....	74
2.4.1. Espectroscopia de impedância.....	75
2.4.1.1. Montagem experimental para as medidas de impedância.....	77
2.4.1.2. Análise dos diagramas de impedância.....	79
2.4.1.3. Análise dos circuitos eléctricos equivalentes.....	82
2.4.1.4. Cálculo da constante dieléctrica.....	85
2.4.1.5. Modelos de associação série/paralelo das componentes de interior de grão e fronteira de grão (“brick layer model”).....	86
2.4.2. Condutividade em função de $p\text{O}_2$	90
2.4.2.1. Determinação da condutividade parcial electrónica por medidas de polarização HW.....	94
2.4.2.2. Montagem experimental e processos de medidas.....	95
2.4.2.3. Determinação do número de transporte iónico por medidas de força electromotriz (método de Gorelov).....	97
Referências.....	101
3. Metodologias II.....	103
3.1. Microscopia quantitativa por processamento digital de imagens.....	105
3.1.1. Análise das superfícies polidas e fracturadas observadas em SEM.....	106
3.1.2. Análise das superfícies polidas observadas em MO.....	110
3.1.3. Comparação dos dados a partir das duas superfícies e análise morfológica das amostras e distribuição da morfologia dos grãos.....	111
3.1.4. Quantificação da fracção porosa.....	114
3.2. Reanálise da espectroscopia de impedância baseada nos mínimos locais de Z^2 vs frequência.....	116
3.2.1. Transição do interior para as fronteiras de grão.....	118
3.2.2. Transição das fronteiras de grão para os eléctrodos.....	120
3.2.3. Estudos de casos simulados.....	121
3.2.4. Estudo de casos reais.....	124
Referências.....	130
4. Materiais com Acentuada Não-Estequiometria $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$	133
4.1. Caracterização estrutural.....	135
4.1.1. Caracterização por difracção de raio-X.....	135
4.1.2. Evidência de alterações estruturais por espectroscopia Raman.....	135
4.1.3. Refinamento de Rietveld.....	139
4.2. Caracterização microestrutural.....	144
4.2.1. Morfologia dos grãos e fracção porosa.....	144
4.3. Estudo das propriedades de transporte.....	154

4.3.1. Tendências da química de defeitos esperadas	154
4.3.2. Efeitos microestruturais nas propriedades de transporte	155
4.3.3. Propriedades Volúmicas	158
4.3.4. Comportamento das Fronteiras de Grão	169
4.3.5. Transporte Misto Iônico e Electrónico	176
Referências	181
5. Materiais a base de $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ com adição de Fe	183
5.1. Caracterização estrutural	185
5.1.1. Caracterização por difracção de raio-X	185
5.1.2. Refinamento de Rietveld	185
5.2. Caracterização microestrutural	187
5.2.1. Morfologia dos grãos e fracção porosa	187
5.3. Estudo das propriedades de transporte	189
5.3.1. Tendências da química de defeitos esperada	189
5.3.2. Efeitos microestruturais nas propriedades de transporte	191
5.3.3. Propriedades Volúmicas	194
5.3.4. Comportamento das Fronteiras de Grão	199
5.3.5. Transporte Misto Iônico e Electrónico	203
Referências	210
6. Materiais a base de $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ com adição de Nb	211
6.1. Caracterização estrutural	212
6.2. Caracterização microestrutural	215
6.3. Estudo das propriedades de transporte	218
6.3.1. Tendências da química de defeitos esperada	218
6.3.2. Transporte Misto Iônico e Electrónico	219
6.3.3. Efeitos microestruturais nas propriedades de transporte	226
6.3.4. Propriedades Volúmicas	227
6.3.5. Comportamento das Fronteiras de Grão	231
Referências	232
7. Conclusões	233
8. Sugestões para trabalhos futuros	237

Lista de símbolos

'	-carga negativa, segundo notação Kröger-Vink
·	-carga positiva, segundo notação Kröger-Vink
α	-ângulo de convergência ou divergência em um ponto
β	- brilho da imagem
$\beta_{11} \dots \beta_{23}$	- parâmetros térmicos anisotrópicos para o átomo j
δ	- perda de estequiometria de O ₂ do material
δ_{fg}	- espessura de fronteira de grão
ϵ	-constante dielétrica relativa (permitividade)
ϵ_0	-permitividade do vazio ($8.854 \times 10^{-12} \text{C}$)
η	-sobretensão nos processos de eléctrodo no correspondente circuito equivalente das aplicações electroquímicas
λ	- comprimento de onda dos electrões
μ_n	-mobilidade da espécie genérica n
σ	-condutividade total igual a soma das contribuições iónica e electrónica
σ_e	-condutividade electrónica
σ_{el}	-condutividade originada dos processos de interface
σ_{fg}	-condutividade da fronteira de grão
σ_i	-condutividade iónica
σ_n	-condutividade <i>tipo-n</i>
σ_p	-condutividade <i>tipo-p</i>
σ_v	-condutividade do interior de grão
ν	-número de onda
ω	- frequência angular
Ω_{ik}	-função de perfil do pico normalizado
$[V_o^{\cdot\cdot}]$	- concentração de lacunas de oxigénio
$[n]$	- concentração de um transportador de carga
$1/b$	- distância de Debye Eq. 1.19
8a	- uma das posições cristalográficas na sub-rede aniónica de um pirocloro
8b	- uma das posições cristalográficas na sub-rede aniónica de um pirocloro
48f	- uma das posições cristalográficas na sub-rede aniónica de um pirocloro

16d	- uma das posições cristalográficas na sub-rede aniónica de um pirocloro
16c	- uma das posições cristalográficas na sub-rede aniónica de um pirocloro
O(1)	- uma das posições cristalográficas na sub-rede aniónica de um pirocloro
O(2)	- uma das posições cristalográficas na sub-rede aniónica de um pirocloro
O(3)	- uma das posições cristalográficas na sub-rede aniónica de um pirocloro
2θ	- dependência na variável de dispersão
A	-área de eléctrodo
a	-distância à qual as forças de atracção e repulsão se igualam
A^{3+}	-catião trivalente
A_k	- factor de correcção da absorção
A^x_A	-catião A na posição normal de rede
A'_B	-defeito de rede provocado pela substituição do ião B^{+4} pelo ião A^{+3}
$A_2B_2O_7$	- pirocloro genérico
AgCl	-cloreto de prata
AgBr	-brometo de prata
ABO_3	-perovesquite genérica
AB_2O_4	-espinela genérica
ac	- corrente alterna
B^x_B	-catião B na posição normal de rede
B'_A	- defeito de rede provocado pela substituição do ião A^{+3} pelo ião B^{+4}
B^{4+}	-catião tetravalente
Bi_2O_3	-óxido de bismuto na forma monoclinica
BIMEVOX	-série dos compostos derivados do $\delta\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$
B_j	- quadrado do deslocamento térmico isotrópico (em Å^2) do átomo j
Bm	- parâmetro refinável
C	- capacitância
C_v	-capacidade do interior do grão
C_{fg}	-capacidade da fronteira de grão
C(s)	-carvão sólido
C_s	- coeficiente de aberração esférica
Ca^{+2}	- ião de cálcio bivalente
CaF_2	-Fluoreto de cálcio
CaO	-óxido de cálcio

Ce^{3+}	-catião de céria trivalente
Ce^{4+}	-catião de céria tetravalente
CeO_2	-dióxido de céria
CeO_2	-óxido de cério
Ce'_{Ce}	defeito de rede provocado pela substituição do ião Ce^{+4} pelo ião Ce^{+3}
Ce^x_{Ce}	-Cério em posição regular
CH_4	- fórmula química do metano
CFT	- contorno de fase tripla
CGO	-céria-gadolínia
CGO_xCo	- céria-gadolínia com diferentes teores de cobalto
CO	- fórmula química do monóxido de carbono
CO_2	- fórmula química do dióxido de carbono
CV(x)	-Coeficiente de variação
dc	- corrente contínua
d_v	-tamanho de grão
e'	-electrão na banda de condução
e_o	-carga de um electrão na Eq. 1.18
$E_{a,v}$	-energia de activação do processo de condução em volume
$E_{a,fg}$	-energia de activação do energia do processo de condução na fronteira de grão
E	-campo eléctrico
$E(x)$	-Média
E_{aF}	-energia de formação do defeito de anti-Frenkel
F	-constante de Faraday
f	- frequência
f.e.m	-força electro-motriz
F_k	- factor de estrutura
f_0	-frequência de relaxação
f_{el}	- frequência do eléctrodo
f_{fg}	- frequência da fronteira de grão
f_v	- frequência do interior de grão
Fe^{2+}	-ião de ferro bivalente
Fe_2O_3	- óxido de ferro
Fe^{3+}	-ião de ferro trivalente

Fe_3O_4	-óxido férrico
Gd^{3+}	-ião de gadolinium trivalente
Gd_2O_3	-óxido de gadolínio
$\text{Gd}_{\text{Ce}}^{\text{v}}$	- defeito de rede provocado pela substituição do ião Ce^{+4} pelo ião Gd^{+3}
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	- zirconato de gadolínio
$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	- titanato de gadolínio
$\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	- molibidato de gadolínio
$\text{Gd}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$	
h^{\cdot}	- buraco de electrão na banda de valência
h, k, l	- índices de Miller
H_2	- fórmula química do hidrogénio molecular
H^+	- fórmula do ião hidrogénio
h_k, r_j e B_j	-matrizes representantes dos índices de Miller, coordenadas atómicas e parâmetros de vibração térmica anisotrópica, respectivamente
H_k	- largura completa a meia altura da k -ésima reflexão de Bragg
i	- densidade de corrente
I	-corrente eléctrica
I_k	- intensidade do k -ésimo pico de reflexão de Bragg
k	-constante de Boltzman
$k_1 \dots k_2$	- intensidades das contribuições das reflexões para o ponto i
K_{aF}	-constante de equilíbrio de anti- Frenkel
$K_{0,\text{aF}}$	- da constante de equilíbrio de anti- Frenkel nas condições padrão
$K(x)$	-Curtose
L	-espessura do electrólito
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	-zirconato de lantânio
LAMOX	- série de compostos derivados do $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	- molibidato de lantânio
L_k	-factor de polarização Lorentziana na Eq.2.2
\ln	-logaritmo neperiano
$\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	- pirocloros com diferente terras raras
\log	-logaritmo decimal
LSM	-galato de lantânio

MO	-microscópio óptico ou móxido metálico genérico, dependendo do contexto
MO ₂	-dióxido metálico genérico
M _m ^x	- catião em posição normal de rede
M _i ^{''}	-catião em posição intersticial da rede duplamente ionizada
MIEC	- Condutores iónicos e mistos iónicos-eletrónicos
Mg ²⁺	- ião de magnésio bivalente
M _k	- multiplicidade
N ₂ O ₅	- óxido de nióbio
NA	- abertura numérica
ni	-número de defeitos por cm ³
O ₂	-Fórmula química do oxigénio molecular
O _i ^{''}	-oxigénio em sítio intersticial
O _o ^x	-oxigénio em posição normal de rede
p	- termo superescrito corresponde a possíveis fases presentes na amostra
P ₁	-pressão parcial de oxigénio no cátodo
P ₂	-pressão parcial de oxigénio no ânodo
P _{ac}	- perímetro côncavo (ou verdadeiro) do objecto
P _{cv}	- perímetro convexo
P _k	-factor que descreve os efeitos da orientação preferencial: para pós não afectados por orientação P _k = 1
pO ₂	- pressão parcial de oxigénio
R	- resistência
RC	-circuito com um condensador e uma resistência em paralelo
R _e	-resistência ao transporte electrónico
R _{el}	-resistência dos processos de eléctrodos
R _{ext}	-resistência externa no circuito equivalente
R _{fg}	-resistência da fronteira de grão
R _i	-resistência ao transporte iónico
R _v	-resistência do interior de grão
R _η	-resistência de polarização no correspondente circuito equivalente das aplicações electroquímicas
RP	- razão de perímetro

SEM	- Scanning Eletronic Microscopy
$SD(x)$	-Desvio padrão
$SK(x)$	-Assimetria
SOFC-	-Solid Oxide Fuel Cell
T	-temperatura absoluta
t	- índice superescrito indica transposição da matriz
t_e	-número de transporte electrónico
Ti^{4+}	-ião de titânio tetravalente
t_I	-número de transporte iónico
TiCl_4	-cloreto de titânio
Ti(OH)_4	-hidróxido de titânio
TiO_2	- óxido de titânio
t_n	-número de transporte
UO_2	-dióxido de urânio
U, V, W, X	- parâmetros refináveis que dependem da configuração instrumental e da função do perfil escolhido
$Var(x)$	-Variância
V_o^x	-lacuna de oxigénio neutra
V_o''	-lacuna de oxigénio duplamente ionizada
V	-tensão aplicada no correspondente circuito equivalente das aplicações
V_M''	-lacuna de metal duplamente ionizada
V_O	-voltage gerada pela diferença de potencial electroquímico
YSZ	-zircónia estabilizada com ítria
Y^{3+}	- ião de ítria trivalente
y_{ic}	- intensidade da rede calculada no ponto i do padrão
y_{ib}	- intensidade do background
Yb^{3+}	-ião de itérbia trivalente
Yb_2O_3	- óxido de itérbio
Yb(OH)_3	-hidróxido de itérbia
w_i	- fracção em peso designada para cada informação
z	-número de cargas envolvidas na reacção electroquímica
z^+ e z^-	-cargas dos defeitos considerados
Zr^{4+}	-ião de zircónio tetravalente

Z'	- parte real de impedância
Z''	- valor simétrico da parte imaginária da impedância
Z^*	- impedância complexa
ZrO_2	- óxido de zircônio

1. Introdução

1.1. Considerações energéticas e ambientais

Na realidade ambiental mundial duas questões cruciais são colocadas. De um lado, a crescente emissão de gases responsáveis pelo aquecimento global, causado principalmente pela emissão do CO₂, é uma das preocupações mais urgentes. Basta pensar que a expectativa média de aumento da emissão deste gás é de 54% de 1990 até 2015, fazendo com que a terra provavelmente aqueça de 1.7 a 4.9°C no período de 1990-2100 [1]. Por outro lado os combustíveis fósseis são um bem escasso, na posse de apenas alguns países, que cada vez se vai tornando mais caros.

Na actualidade o consumo global de energia eléctrica é de 1.4×10^{10} kW/h [1], sendo um dos principais factores que devem ser considerados nas discussões sobre desenvolvimento sustentável. Neste contexto, ter-se-á de encontrar energias alternativas e sistemas de conversão de energia com maior eficiência e menor impacto ambiental, tais como as pilhas de combustível de óxido sólido, “solid oxide fuel cell” (SOFC).

Estas pilhas permitem a utilização de hidrocarbonetos, com especial relevância para os produtores de gás natural. As pilhas de combustível teriam então um papel importante na produção de energia eléctrica em zonas remotas ou afastadas das redes de distribuição eléctrica, utilizando combustíveis disponíveis tais como o gás natural, biogás, etc. A utilização de H₂ possibilita o emprego das pilhas de combustível em outras aplicações. O H₂ pode vir a tornar-se o principal combustível do futuro, eliminando a emissão de gases responsáveis pelo efeito de estufa. Contudo, persistem diversos entraves à sua utilização massificada, relacionados com a baixa eficiência das tecnologias de produção e dificuldades no armazenamento, transporte e minimização dos riscos de utilização deste combustível. Por isso, ainda serão necessários anos ou décadas para converter o uso de H₂ em realidade. A curto e médio prazo é necessário obter um emprego mais eficiente dos hidrocarbonetos. Isto permitiria reduzir as emissões de dióxido de carbono e cuidar das reservas de combustível. Para isto, o emprego das SOFCs é uma proposta interessante, uma vez que podem operar de forma directa com o metano (CH₄) e

outros hidrocarbonetos, sem ter que incluir uma etapa prévia de reforma a H_2 como ocorre em outros tipos de pilhas de combustível.

Existem unidades estacionárias de geração de energia eléctrica por sistemas por SOFCs, em fase de demonstração nos EUA, Europa e Japão, e estão a ser desenvolvidos diversas aplicações destinadas a usos residenciais, industriais, aplicações de transporte, etc. [2,3,4].

1.2. Aplicações electroquímicas de condutores iónicos de ião oxigénio

Condutores iónicos e mistos iónicos-eletrónicos (MIEC) foram e continuam a ser de interesse para as tecnologias do futuro para conversão de energia e monitoramento ambiental incluindo as pilhas de combustível, bombas, sensores, etc. Esses dispositivos podem ser representados por meio de circuitos equivalentes, que facilitam o entendimento dos fenómenos envolvidos durante os processos. As considerações aqui apresentadas serão feitas para condutores predominantemente iónicos.

1.2.1. Princípios de funcionamento e circuitos equivalentes

Apresentaremos aqui os princípios básicos de funcionamento das principais aplicações electroquímicas para electrólitos sólidos condutores de ião oxigénio e representaremos os processos de transporte utilizando os elementos do circuito equivalente. Esse recurso facilita a visualização do sistema e a especificação de condições de transporte em volume ou nas interfaces onde ocorrem reacções electroquímicas.

1.2.2. Sensores electroquímicos

Os sensores electroquímicos são usados nas medições de concentrações gasosas, podendo ser ajustados os materiais (electrólito e/ou eléctrodos) de modo a obter sensores selectivos para diversos gases. A maior aplicação destes sensores está voltada para regulação das condições de queima nos veículos automóveis, análise de gases de combustão e emissões com impacto ambiental, podendo ainda ser utilizados em processos

metalúrgicos, para a determinação da quantidade de oxigénio dissolvido em metais fundidos. Os sensores de gases mais representativos utilizam zircónia estabilizada com ítria (YSZ) e podem ser usados a temperaturas relativamente elevadas, geralmente acima de 650°C. O electrólito possui geralmente geometria tubular, fechada na extremidade, sendo usados eléctrodos de platina em ambas as superfícies, de modo a assegurar adequada actividade electrocatalítica para a transformação de moléculas de oxigénio (O₂) em iões de oxigénio (O²⁻), ou vice-versa. Este sensor tem uma resposta rápida e é capaz de medir concentrações muito baixas de oxigénio, numa ampla faixa de concentrações de oxigénio e sem requerer calibração. A refractaridade dos materiais usados permite a sua utilização “in situ” em condições severas, designadamente a altas temperaturas e em atmosferas redutoras. O princípio de operação é baseado na equação de Nernst:

$$V = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \quad \text{Eq.(1.1)}$$

onde V é a voltagem do sensor, P_1 e P_2 são pressões parciais de oxigénio nos dois eléctrodos, R é a constante dos gases perfeitos (8,314 J/mol.K), T é a temperatura absoluta, F é a constante de Faraday (9,65 x 10⁴C mol⁻¹) e z o número de cargas envolvidas na reacção electroquímica (no caso de sensores de O₂, $z = 4$). Este tipo de sinal eléctrico é especialmente adequado para operações de leitura, controlo automático, processamento de sinal, etc. Se a pressão parcial do oxigénio em um eléctrodo é conhecida, então a medição do sensor permitirá quantificar a pressão parcial de oxigénio no outro eléctrodo.

A resistência interna da célula, isto é, a resistência através do electrólito entre os eléctrodos, diminui exponencialmente com o aumento da temperatura. A temperatura máxima na qual a célula pode ser usada é limitada por dois factores, (a) início da condução electrónica no electrólito sólido, que irá reduzir o potencial medido abaixo do valor teórico, e (b) a cinética dos eléctrodos. As condições em que ocorre o aparecimento de condução electrónica é uma função da pressão parcial do oxigénio e da temperatura e, para zircónia estabilizada, isto ocorre a baixos valores de pressão parcial de oxigénio e a altas temperaturas. A condução electrónica presente é do *tipo-n* e aumenta com o aumento da temperatura e/ou com a diminuição da pressão parcial de oxigénio. A Fig. 1.1 mostra a representação do modo de operação do electrólito (à esquerda) e uma representação do

circuito, tendo em conta os efeitos da condutividade electrónica residual e a sobretensão (η) nos processos de eléctrodo (à direita).

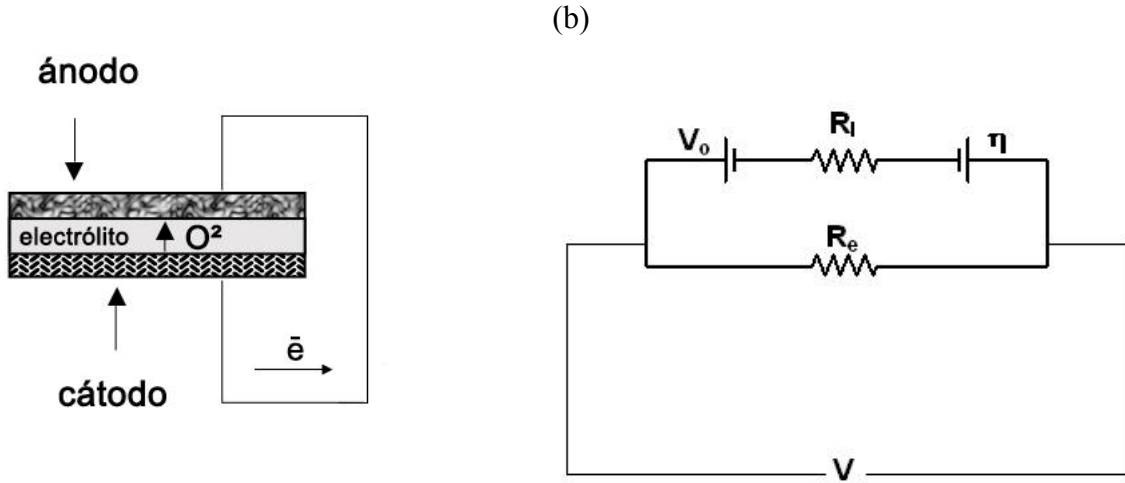


Fig. 1.1 Representação de um sensor electroquímico: (a) Modo de operação do electrólito; (b) Representação do circuito equivalente para um sensor com o correspondente efeito da polarização de eléctrodos (η).

A coexistência de condução iónica e electrónica permite a redução de oxigénio gasoso no eléctrodo em contacto com a atmosfera mais oxidante e reoxidação no contraeléctrodo, isto é, auto-descarga por permeabilidade electroquímica. A cinética desses processos de eléctrodos conjuntamente com o valor da condutividade electrónica residual, determina os desvios de leitura do sensor por sobre tensão nos eléctrodos. Um método para se estimar contribuição da condutividade electrónica é a utilização da medida da força electromotriz. Este método é baseado na modificação do circuito equivalente porposto na Fig. 1.1 b com a inclusão de uma resistência externa, como mostra a Fig. 1.2. Desta forma, assumindo-se uma dependência linear da sobretensão com a corrente iónica, (I), pode-se expressar os efeitos da sobretensão do eléctrodo em termos de uma resistência de polarização (R_η) da seguinte forma [5,6,7]:

$$R_\eta = \frac{d\eta}{dI} \quad \text{Eq.(1.2)}$$

O circuito equivalente então resulta em:

$$\frac{V_0}{V} - 1 = [t_I^{-1} + (\sigma/L) \times AR_\eta][t_e + L/(A\sigma R_{ext})] = b + \frac{axL}{(A\sigma R_{ext})} \quad \text{Eq.(1.3)}$$

onde L é a espessura da célula, A é a área dos eléctrodos, σ é a condutividade total igual a soma das contribuições iónica, σ_i e electrónica, σ_e , $t_e = \sigma_e/\sigma$ é o número de transporte electrónico, $t_i = (1 - t_e)$ é o número de transporte iónico, V é a medida obtida da força eletromotriz, a e b são constantes e V_o é a a voltagem gerada pela diferença de potencial electroquímico na célula. Uma vez que a Eq. (1.3), prevê, uma dependência linear $(V_o/V) - I = b + aL/(A\sigma R_{ext})$; o número de transporte electrónico pode ser obtido combinando os valores dos parâmetros a e b com o valor da condutividade total do material da célula que pode ser obtido, por exemplo por espectroscopia de impedância.

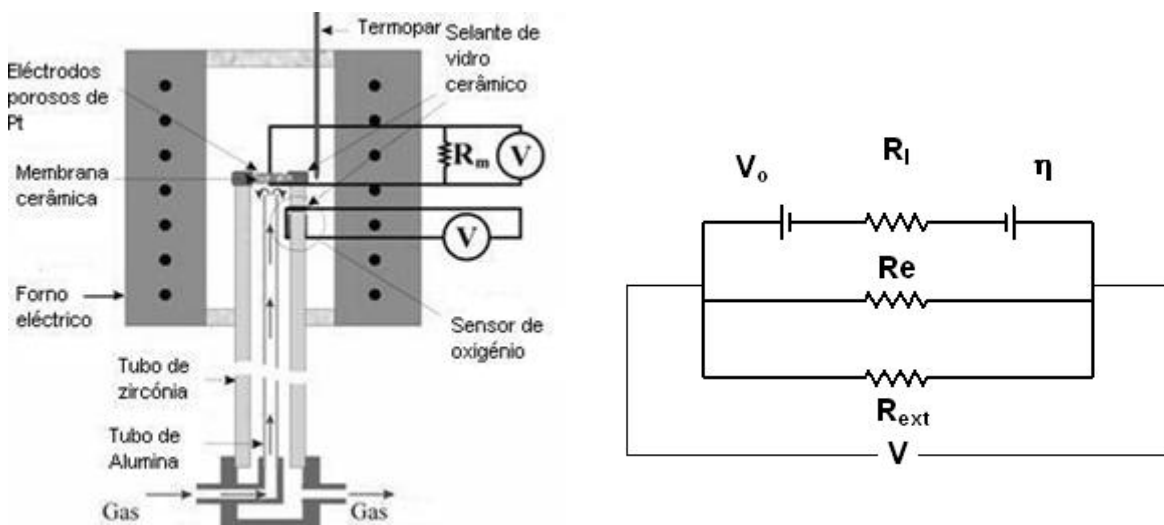


Fig. 1.2 Representação do sensor electroquímico com inclusão de uma resistência externa: (a) Esquema de funcionamento de um sensor de gás e (b) Representação do circuito equivalente. R_i e R_e são as resistências parciais iónica e electrónica.

1.2.3. Aplicações baseadas em bombagem electroquímica de oxigénio

A Fig. 1.3 mostra o princípio de funcionamento das bombas de oxigénio. Comercialmente estes dispositivos/sistemas electroquímicos estão aptos a ser usados para purificar oxigénio, produzir hidrogénio a partir de vapor de água, promover reacções de oxidação controlada, providenciar atmosfera controlada de oxigénio em estudos de, por exemplo, corrosão de metais e cultivo de microrganismos, etc. Na Fig. 1.3 vê-se uma representação esquemática e o correspondente circuito equivalente de uma bomba electroquímica.

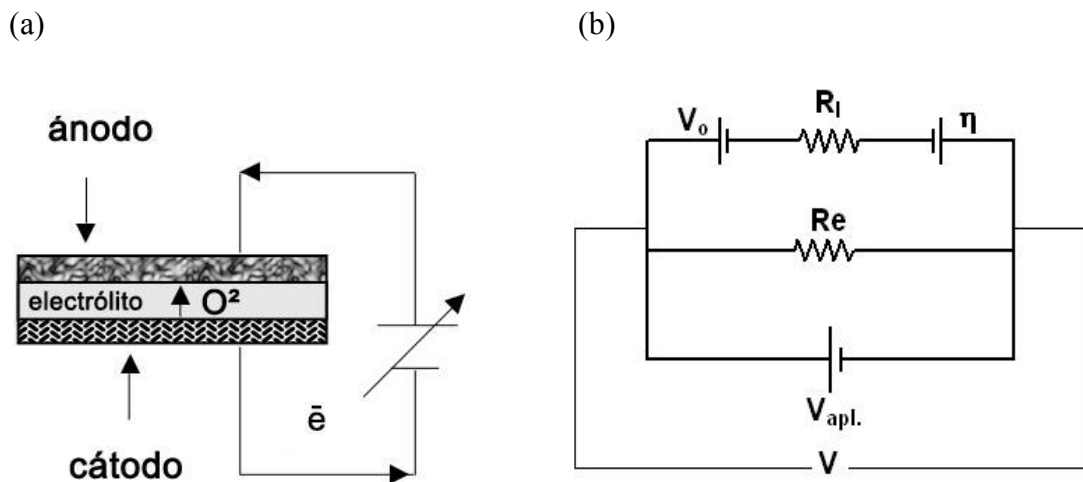


Fig. 1.3 Representação da bomba electroquímica: (a) Modo de operação do electrólito (b) representação do circuito equivalente para uma bomba de oxigénio real com as perdas devido a corrente electrónica residual

1.2.4. Pilhas de combustível

A pilha de combustível de óxidos sólidos (SOFC) é a aplicação mais mediática dos materiais cerâmicos condutores iónicos para utilização como electrólitos sólidos. Há imensa literatura sobre o funcionamento deste tipo de sistema de conversão de energia em que cada componente é minuciosamente detalhado, assim como as condições de trabalho (temperatura e pressão parcial de oxigénio). Limitaremos a nossa análise à apresentação do material cerâmico aqui estudado como possível electrólito sólido, para essas aplicações apresentadas ou eventualmente, como componente condutor misto para ânodos compósitos.

O projecto de células de combustível com electrólito óxido sólido baseia-se no conceito de um electrólito condutor de iões oxigénio através do qual os iões O^{2-} migram do cátodo (eléctrodo do ar) até o ânodo (eléctrodo do combustível), onde os iões oxigénio reagem com o combustível (H_2 , CO , etc.) gerando uma tensão (corrente) eléctrica.

A Fig. 1.4 mostra uma representação da uma SOFC e circuito equivalente. O circuito equivalente mostra porque é necessário garantir elevada condutividade iónica (σ_i), de modo a diminuir a resistência ao transporte iónico $R_i=L/(A\sigma_i)$ e correspondentes perdas óhmicas $R_i I=IL/(A\sigma_i)$, sendo L a espessura do electrólito e A a área de eléctrodo. Mostra-se igualmente porque é necessário baixar a condutividade electrónica (σ_e), até

valores residuais, de modo a garantir elevada resistência ao transporte electrónico $R_e=L/(A\sigma_e)$, para evitar curto-circuito interno, com decréscimo de voltagem da célula e decréscimo de rendimento. A sobretensão η é constituída pelas contribuições do cátodo e do ânodo, dependendo da actividade electrocatalítica dos correspondentes materiais e, possivelmente, das propriedades do electrólito em condições correspondentes a atmosferas de ar (em contacto com o cátodo) e na atmosfera que contém o combustível (em contacto com o ânodo).

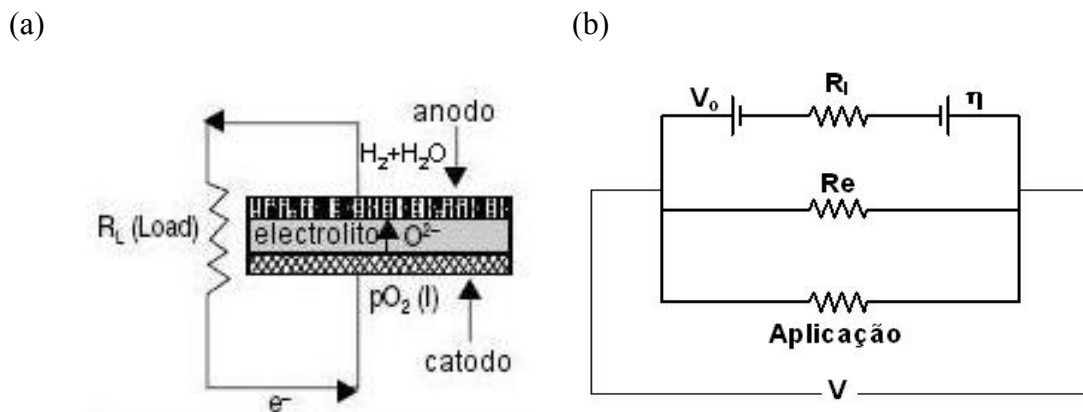


Fig. 1.4 Representação da célula de combustível de oxido sólido: (a) Modo de operação do electrólito (b) representação do circuito equivalente para célula de combustível real com as perdas devido a corrente electrónica residual

Pilha de combustível é um dispositivo que converte eletroquimicamente combustíveis químicos em electricidade sem consumos dos materiais de eléctrodo durante a descarga [8]. As pilhas de combustível convertem energia química directamente em energia eléctrica com eficiência termodinâmica não limitada pelo ciclo de Carnot [9,10]. Essa vantagem das pilhas de combustível depende, entretanto, da possibilidade de converter directamente os combustíveis fósseis, em vez de necessitar de reformação prévia para produzir hidrogénio e dióxido de carbono [11].

Toda célula a combustível é composta de uma sequência de unidades, cada uma com quatro componentes: o electrólito, o eléctrodo para o ar (ar é o oxidante), o eléctrodo para o combustível e o interconector. Uma pilha é constituída por uma associação de células, de modo a atingir a voltagem e potência adequadas à aplicação pretendida Muitos

tipos de pilhas de combustível foram desenvolvidos, sendo as células classificadas geralmente de acordo com o tipo de electrólito. Os cinco principais tipos são:

- 1- Pilha de combustível de ácido fosfórico, operacional a 180 °C;
- 2- Pilha de combustível de membrana polimérica, operacional na faixa de temperatura 60-80 °C;
- 3- Pilha de combustível de electrólito alcalino;
- 4- Pilha de combustível de carbonato fundido, utilizada em algumas missões espaciais;
- 5- Pilha de combustível de óxido sólido (SOFC-*Solid Oxide Fuel Cell*).

As pilhas de combustível de electrólito sólido operacional com praticamente qualquer combustível por causa da alta temperatura de operação (inicialmente 1000 °C e, mais recentemente 500-600 °C) [12]. Neste trabalho serão descritos os principais materiais cerâmicos utilizados e objectos de investigação em células de combustíveis de óxidos sólidos: electrólitos sólidos, cátodos, ânodos, materiais de interconexão e selantes.

1.2.5. Electrólitos sólidos

Idealmente, um electrólito sólido é um condutor iónico e um isolante electrónico. Eles são empregues em células electroquímicas, nas quais os reagentes químicos nos dois eléctrodos são gasosos ou líquidos e desempenham três funções críticas: a) separar os reagentes, b) bloquear toda corrente electrónica para que não flua internamente, sendo forçada a fluir num circuito externo, e c) promover a condução de portadores de carga iónicos, fornecendo uma corrente iónica interna que deve balancear a corrente electrónica do circuito externo.

A condutividade eléctrica de electrólitos sólidos deve ser exclusivamente iónica, o portador de carga sendo um ião O^{2-} associado com o oxidante (O_2), ou H^+ , associado com o combustível (H_2 , hidrocarbonetos, etc). Os electrólitos sólidos mais comuns são do tipo condutor de O^{2-} . As propriedades que esses materiais devem necessariamente apresentar, fixadas por considerações electroquímicas e pela alta temperatura de operação, são [13]:

- alta condutividade iónica (preferencialmente superior a 0.1 S.cm^{-1} a 900 °C)

- baixo número de transferência electrónica ($< 10^{-2}$)
- estabilidade de fase desde a temperatura ambiente até às condições extremas de trabalho
- expansão térmica compatível com a dos demais componentes da célula
- compatibilidade química com os materiais de eléctrodos e de interconexão
- impermeabilidade a gases
- resistência mecânica, (p.e. resistência à fractura maior que 400 MPa à temperatura ambiente).

A estes requisitos tecnológicos deve-se somar o requisito económico, ou seja, os custos dos materiais de partida e de fabricação devem ser moderados.

Como veremos adiante, um electrólito sólido deve possuir uma concentração de defeitos iónicos cerca de 3 ou mais ordens de grandeza superior à de defeitos electrónicos. Assim, um electrólito sólido cerâmico deve ter uma banda proibida (*band gap*) superior a 3 eV, geralmente sob a forma de uma solução sólida de modo a aumentar a concentração de defeitos iónicos (condutor iónico extrínseco).

1.2.6. Cátodo

O cátodo é a interface entre o ar (ou oxigénio) e o electrólito; suas principais funções são catalisar a reacção de redução do oxigénio e conduzir os electrões do circuito externo até a posição da reacção de redução. Como os demais materiais utilizados, os cátodos devem obedecer alguns critérios gerais:

- baixo custo e facilidade de fabricação
- diferenças mínimas entre os coeficientes de expansão térmica dos diversos componentes da célula
- estabilidade de fase e estabilidade microestrutural durante a operação da célula, incluindo a conservação de elevada porosidade durante toda a vida da célula.

- estabilidade química
- compatibilidade química com os outros componentes da célula, com os quais mantém contato, durante a sua fabricação e operação.
- alta condutividade electrónica e, preferencialmente, também condutividade iónica
- alta actividade electrocatalítica para reduzir o oxigénio e ser estável em atmosferas altamente oxidantes [9,10,11,12,13]

A reacção global para a redução do oxigénio no cátodo de uma célula a combustível de electrólito sólido com um mecanismo de condução por lacunas de oxigénio é [6]:



Essa reacção pode ocorrer em uma série de processos na superfície e no volume do cátodo, bem como na(s) interface(s) cátodo/electrólito e no contorno de fase tripla (CFT), que é a interface entre os poros do material de eléctrodo, preenchidos pelo gás (ar ou oxigénio), o eléctrodo e o electrólito. Na reacção catódica os passos controlantes podem ser: a difusão na fase gasosa (externa ao eléctrodo ou em seus poros); adsorção ou dissociação do oxigénio na superfície do eléctrodo ou electrólito; difusão do oxigénio adsorvido sobre o eléctrodo, sobre o electrólito até o CFT, ou na interface eléctrodo/electrólito; e a transferência de carga através da interface eléctrodo/electrólito.

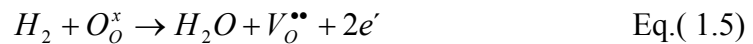
1.2.7. Ânodo

O ânodo de uma célula a combustível é a interface entre o combustível e o electrólito. As principais funções de um ânodo são:

- prover sítios para reacções eletroquímicas catalíticas de oxidação do gás combustível com os iões provenientes do electrólito
- permitir a difusão do gás combustível para os locais reactivos da interface eléctrodo/electrólito e a remoção dos produtos secundários

- transportar para o interconector (circuito externo) os electrões que são gerados [8, 14, 15].

A reacção electroquímica acontece no contorno de fase tripla, considerando o hidrogénio como combustível numa célula de electrólito sólido com transporte por lacunas de oxigénio, pode ser representada por:



Os mecanismos das reacções electroquímicas e a extensão do contorno de fase tripla disponível para estas reacções são os principais responsáveis pelos processos de polarização do ânodo. No actual estágio de desenvolvimento, as perdas associadas ao ânodo são frequentemente pequenas quando comparadas com a queda de voltagem total de uma célula a combustível de óxido sólido [16,17].

O ânodo da célula a combustível de óxido sólido está exposto a uma atmosfera redutora que pode conter, por exemplo, H_2 , CO , CH_4 , CO_2 e H_2O . Dependendo do combustível utilizado, o ânodo está sujeito aos efeitos de contaminantes (p.e. compostos de enxofre) e/ou deposição de carvão por *cracking* de hidrocarbonetos (p.e. $CH_4 \rightarrow C(s) + 2H_2$) obstruindo a porosidade do ânodos e suprimindo a sua actividade electrocatalítica [16]. Para evitar a deposição de carvão opera-se com elevados teores de humidade, de modo a favorecer as reacções de reformação tais como:



Por esta razão (entre outras), a escolha e as propriedades do ânodo de uma célula a combustível de óxido sólido estão directamente relacionadas com o combustível utilizado [8,18].

Nas condições de operação da célula a combustível, o material de ânodo deve possuir boa estabilidade física e química, compatibilidade química e estrutural com o electrólito e o interconector, altas condutividades electrónica e iónica e actividade catalítica para a oxidação do combustível [9,19]. Um aspecto importante da estabilidade exigida é a manutenção da integridade estrutural e microestrutural em toda a gama de temperatura a que este componente está sujeito: da temperatura de sinterização durante o

processamento até as condições normais de operação e ciclos térmicos até à temperatura ambiente [9]. De maneira geral, o desempenho do ânodo é dependente das suas propriedades eléctricas e electroquímicas e, portanto, tem uma forte dependência com a sua microestrutura [20]. O controlo de parâmetros como tamanho de grão, tamanho de poros e suas distribuições é muito importante para a optimização do desempenho do material de ânodo de uma célula a combustível de óxido sólido. A compatibilidade com os demais componentes implica ausência de interdifusão dos elementos constituintes ou formação de camadas de produtos de reacção que possam interferir na funcionalidade do ânodo [8]. Ela também implica compatibilidade de propriedades, como o coeficiente de expansão térmica, para minimizar tensões durante as variações de temperatura na operação da célula a combustível.

1.2.8. Principais requisitos dos electrólitos sólidos em aplicações electroquímicas

Os requisitos para os electrólitos sólidos nas aplicações electroquímicas passam pela necessidade de garantir adequadas propriedades de transporte, incluindo bom desempenho nas reacções electroquímicas nas interfaces electrólito/eléctrodo e adequada estabilidade, de modo a garantir longo tempo de vida. O *design* das pilhas implica também aspectos relacionados com a configuração geométrica das células, condicionados pela escolha dos elementos de suporte. Durante as duas últimas décadas assistiu-se a uma mudança de conceitos suportados pelo electrólito para conceitos alternativos suportados por outros constituintes (p.e. células suportadas por ânodos porosos ou células suportadas por materiais de interconexão, tais como aços refractários). Este último conceito permite melhorias na estabilidade dos componentes das células, desde que as células operem a temperaturas intermédias (tipicamente na gama 600-800°C). Consequentemente foi necessário reduzir a espessura em cerca de duas ordens de grandeza (até cerca de 10 μm), de modo a evitar excessivas perdas óhmicas.

1.2.8.1. Relações entre condutividade iónica e espessura

A condutividade iónica de um material depende da temperatura, com valores de energia de activação que se aproximam de 1 eV. Deste modo, uma redução na temperatura de operação de 1000°C para 600°C implica um decréscimo de condutividade iónica de cerca de 2 ordens de grandeza. Para compensar este decréscimo de condutividade é necessário reduzir a espessura do electrólito de valores da ordem de 1 mm para espessuras da ordem de 10 μm e/ou procurar o desenvolvimento de materiais com condução iónica mais elevada. A existência de materiais cuja condutividade iónica possui baixa energia de activação, torna a sua condutividade menos dependente da temperatura e menos problemática a sua utilização a temperaturas intermédias. Por isso, as decisões sobre design das células devem, obrigatoriamente, ter em conta as propriedades de transporte do electrólito e a sua espessura, condicionando igualmente o seu processamento.

Yokokawa *et. al.* avaliaram um material à base de galato de lantânio (LSGM) usado como electrólito em SOFCs [21]. Com uma espessura muito pequena do electrólito, verificou-se a ocorrência de fugas de combustível, com a consequente perda de eficiência. Essas fugas podem dever-se à dificuldade em assegurar a eliminação completa de porosidade aberta, possivelmente combinada com a existência de permeabilidade electroquímica, resultante da co-existência de condução iónica e electrónica. Por outro lado com um acréscimo da espessura do electrólito, a resistência óhmica cresce, resultando também num decréscimo da eficiência electrolítica.

Como foi referido acima, a espessura do electrólito depende da gama de temperaturas de operação e da configuração da célula. Por exemplo, tomando como referência perdas óhmicas que não excedam cerca de $AR_i=L/\sigma_i=0.150 \Omega\text{cm}^2$ e a variação da condutividade de um electrólito de zircónia estabilizada com ítria (YSZ) (Fig. 1.5), prevê-se um valor de espessura da ordem de 150 μm , para temperatura operação de 950 °C. Por isso, são necessárias altas temperaturas no caso de células com camada de electrólito relativamente espessa, como se exige nas configurações suportadas pelo electrólito. Noutras configurações suportadas por outros componentes é possível processar camadas mais finas e, por isso, operar a mais baixas temperaturas. Por exemplo,

na configuração tubular da Westinghouse foi depositado um filme espesso (30 - 40 μm espessura) sobre um cátodo de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ -(LSM). Neste caso, o processo de deposição foi o principal responsável pelos custos proibitivos desta configuração de célula. De igual modo, para perdas da ordem de 0.15 Ohm.cm^2 é possível operar com um electrólito de condutividade da ordem de 10^{-2} S/cm se a espessura do filme não ultrapassar 15 μm . Neste caso, será possível utilizar um electrólito de YSZ até temperaturas da ordem de $700 \text{ }^\circ\text{C}$, ou um electrólito de céria-gadolinia (CGO) até temperaturas da ordem de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 1.5).

O uso de electrólitos na forma de filmes ainda mais finos deve permitir uma redução adicional na temperatura de operação. Entretanto, até este momento a tecnologia de fabricação de filmes não permite reduzir a espessura do filme sem comprometer a impermeabilidade do filme, usando processos tecnológicos que não envolvam altos custos. O uso de um filme de electrólito requer que este seja suportado por um substrato apropriado. Sendo o substrato o principal componente estrutural nessas células, é necessário otimizar os requisitos quanto à resistência mecânica e permeabilidade a gases.

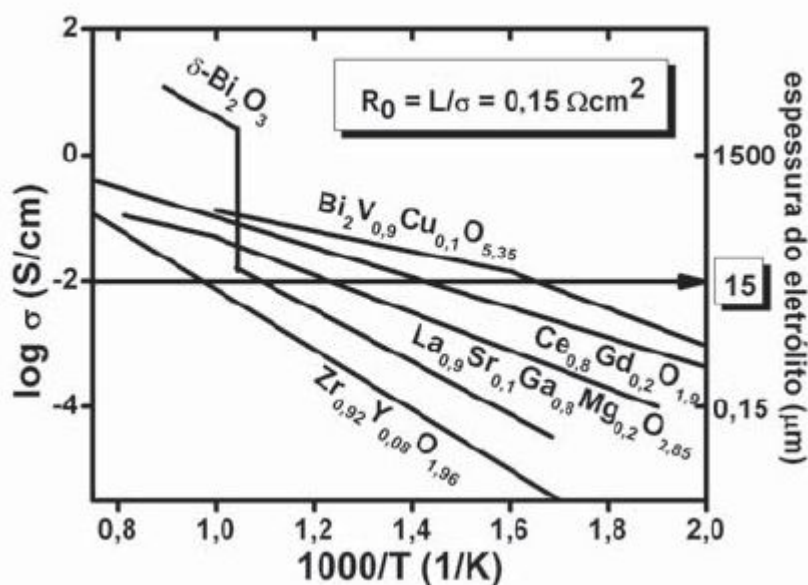


Fig. 1.5 Gráfico de Arrhenius da condutividade específica dos principais tipos de electrólitos sólidos. Adaptado de Singhal *et al.*[22].

1.2.8.2. Influência microestrutural

Com o decréscimo da temperatura também ganham importância crescente as questões microestruturais. Esta evolução resulta do carácter resistivo das fronteiras de grão, sendo a energia de activação da sua condutividade superior à energia de activação da condutividade do interior de grão. Neste caso, a importância do processamento não se limita a garantir redução de espessura. Note-se que os métodos de deposição de filmes cerâmicos originam frequentemente filmes nanoestruturados ou, pelo menos, sub-micrométricos, com implicações na importância relativa das fronteiras de grão.

A informação de factores microestruturais nos materiais cerâmicos é essencial na selecção apropriada das condições de sinterização, na optimização de seu desempenho termo-mecânico, para suprimir efeitos negativos de defeitos microestruturais em propriedades relevantes e/ou para delinear factores microestruturais para aplicações em perspectiva. Estas relações são mais evidentes no campo da electrocerâmica e cerâmicas com estritos requerimentos termo-mecânicos. Típicos exemplos incluem sinterização a baixas temperaturas para prevenir a degradação em alta temperatura, para melhorar as propriedades mecânicas por retenção do tamanho de grão sub-micrométrico [23] ou explorar as propriedades únicas dos nanomateriais. Outro exemplo importante é o controlo das propriedades da fronteira de grão dos diferentes tipos de electrodinâmicas [24,25,26,27,28] e o largamente reconhecido efeito bloqueador das fronteiras de grão na maioria dos condutores iónicos. [29,30,31,32]. A existência de uma relação entre a microestrutura e as propriedades eléctricas dos materiais cerâmicos permite monitorar a evolução de sinterização através de medidas eléctricas, nomeadamente, por espectroscopia de impedâncias. [33]. Uma das abordagens mais comuns na descrição dos efeitos de fronteira de grão consiste no chamado modelo de tijolos em camadas (*brick layer model*) [34], Este modelo encontra-se representado na Fig. 1.6.

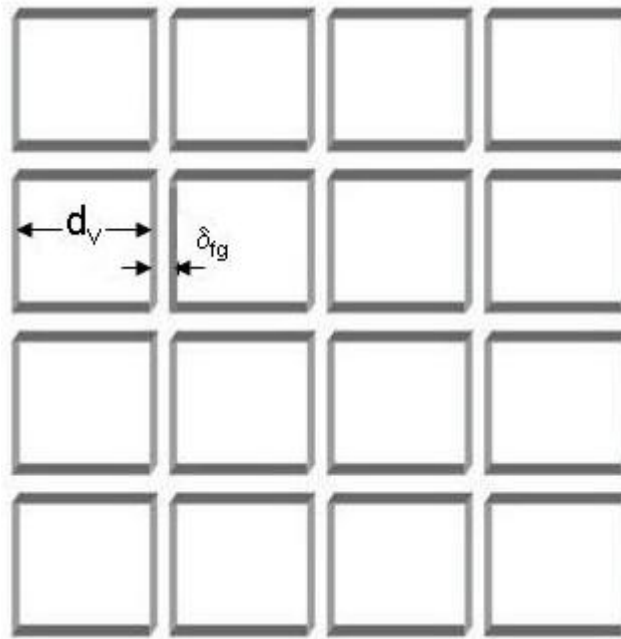


Fig. 1.6 Representação do modelo de tijolos em camada.

Podemos considerar suas versões simplificadas do *brick layer model* correspondente aos casos em que a condutividade específica das fronteiras de grão σ_{fg} é muito inferior à condutividade do interior de grão. Nestes casos, o comportamento global é frequentemente descrito por uma associação em série de termos $R_V C_V$ e $R_{fg} C_{fg}$, correspondentes ao comportamento eléctrico do interior de grão (volume) e fronteiras de grão, respectivamente, Este circuito encontra-se representado na Fig. 1.7

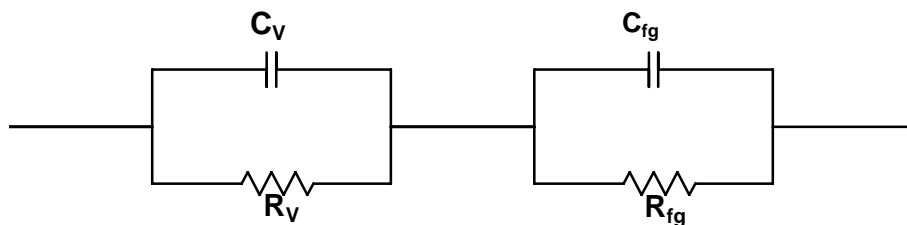


Fig. 1.7 Representação do comportamento eléctrico do interior de grão e fronteira utilizando um circuito associado em série

Admitindo que a espessura de fronteira de grão, δ_{fg} é muito inferior ao próprio tamanho de grão d_V pode admitir-se que $R_V=L/(A\sigma_V)$, sendo σ_V a condutividade do interior de grão [28]:

$$R_{fg} = (L/A)(\delta_{fg}/d_g)/(\sigma_{fg}) \quad \text{Eq.(1.7)}$$

onde σ_{fg} a condutividade da fronteira de grão. Deste modo, a resistência específica total do electrólito pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$AR = (L/\sigma_v) + AR_{fg} \quad \text{Eq.(1.8)}$$

cuja variação é determinada pelo termo mais resistivo. Por exemplo, a Tabela 1.1 mostra os parâmetros de ajuste da lei de Arrhenius obtidos para a condutividade de interior de grão e fronteira de grão de electrólitos de céria gadolínica CGOn, com diferentes % de aditivo, publicados em [35]. Utilizando os resultados obtidos para CGO10 (Fig. 1.8a) verifica-se que o comportamento é controlado pelas fronteiras de grão muito resistivas. Contudo, quando se utiliza cobalto como aditivo de sinterização (Fig. 1.8b), as fronteiras são muito menos resistivas e pode observar-se uma mudança de comportamento próximo da resistência do interior de grão (a altas temperaturas) para um comportamento controlado por fronteiras de grão na gama de mais baixas temperaturas.

Tabela 1.1 Parâmetros de ajuste obtidos para a condutividade volúmica e de fronteira de grão de electrólitos de céria gadolínica CGO_xCo , com diferentes teores de cobalto.

	%Gd	%Co	ø grão (μm)	Volume		Fronteira grão	
				$\ln(\sigma_{o,v})$	$E_{a,v}$ (eV)	$\ln(\sigma_{o,fg})$	$E_{a,fg}$ (eV)
CGO5	5	-	4.9	16.2	0.68	21.0	1.31
CGO5Co	5	2%Co	0.87	15.7	0.65	20.8	1.01
CGO10	10	-	7.0	18.0	0.73	18.9	1.10
CGO10Co	10	2%Co	0.57	17.8	0.73	20.5	0.91
CGO20	20	-	4.4	20.3	0.91	21.0	0.98
CGO20Co	20	2%Co	0.75	20.6	0.92	21.2	1.00
CGO30	30	-	7.0	23.0	1.18	23.7	1.18
CGO30Co	30	2%Co	0.9	22.6	1.15	23.9	1.17

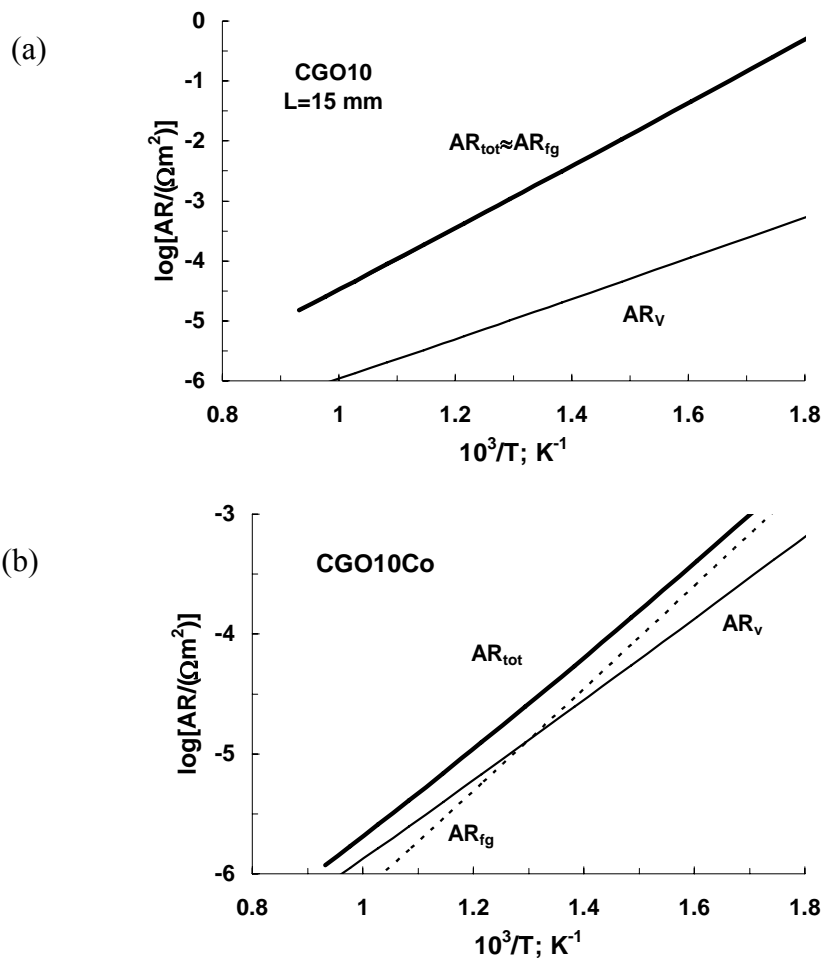


Fig. 1.8 Comportamento da resistência específica total do electrólito em função da temperatura, controlada pelas resistências do interior de grão e fronteira: (a) CGO10 e (b) CGO10Co.

Os efeitos microestruturais na condutividade iónica foram estudados, sobretudo com zircónia estabilizada com ítria (YSZ) e electrólitos à base de céria. Os trabalhos efectuados com YSZ incluem amostras nanoestruturadas com tamanho médios de grão de $\sim 20\text{nm}$ [35] $\sim 40\text{nm}$ [36] e $\sim 55\text{ nm}$ [37] tanto em cerâmicos como na forma de filmes finos [38]. Os resultados de condutividade total da YSZ nanoestruturada foram comparáveis aos electrólitos de mesma espessura microestruturada [36]. Condutividades ainda mais baixas foram obtidas para céria dopada com gadolínia com tamanho médio de grão de 10 nm [39]. Ao contrário, um acréscimo da condutividade de aproximadamente uma ordem de grandeza foram encontrados para filmes finos ($0.4\text{-}0.7\ \mu\text{m}$) [35]. Guo *et. al* investigaram as condutividades do interior e da fronteira de grão da mesma cerâmica em função do tamanho de grão numa faixa de $41\text{-}1330\text{ nm}$ [40]. A condutividade do interior foi menor

para o sistema de 41 nm, enquanto que a condutividade na fronteira foi maior. O mesmo autor com outros colaboradores, ao inspecionarem se a condutividade da YSZ era mais alta nos filmes nanoestruturados que nos volumes microcristalinos, constataram que a condutividade nos filmes nanoestruturados eram mais baixos do que nos de volume de um factor de 4 [41]. A explicação que os autores deram foi que o efeito do “de-doping” no interior do grão resultante da segregação dependente do tamanho de grão. Isso significa que a segregação ocorre sobre uma superfície muito maior e/ou área de fronteira de grão conforme a espessura de filme e/ou tamanho de grão decresce, dessa forma mais soluto do interior dos grãos é “drenada” para superfície e/ou fronteira de grão. Já um empobrecimento das lacunas de oxigénio nas camadas de carga espacial, faz com que a condutividade na fronteira de grão permaneça baixa mesmo quando a espessura do filme e/ou tamanho de grão decresça para a escala nanométrica. Resultados semelhantes foram encontrados por outros autores [35,42]. Portanto, deve haver um ponto onde o efeito da microestrutura e da espessura de filme se inverte. Kosacki *et al.* [35] demonstrou que a condutividade iónica de filmes de YSZ é a mesma que a do volume quando o tamanho de grão é maior que 60nm.

1.2.8.3. Número de transporte iónico e domínio electrolítico

A natureza da condução eléctrica exibida pelos materiais é determinada pelo equilíbrio de defeitos que prevalece no seu interior. No caso dos condutores iónicos, os defeitos predominantes são as lacunas de oxigénio, mas para condições extremas de pressões parciais de oxigénio as espécies electrónicas (electrões ou buracos) podem estar presentes em concentrações significativas. Os limites do domínio electrolítico indicam a gama de valores de pressão parcial de oxigénio dentro da qual o número de transporte iónico é próximo de 1. As fronteiras ocorrem a pressões parciais de oxigénio às quais a condutividade iónica é pelo menos 100 vezes mais alta que a condutividade *tipo-p* ou *tipo-n*. Alternativamente, pode ser usado o conceito de domínio iónico, cujas fronteiras correspondem aos valores de pressão parcial de oxigénio para os quais a condutividade iónica (σ_i) é igual à condutividade *tipo-p* (σ_p) ou à condutividade *tipo-n* (σ_n). A região entre estas duas fronteiras é conhecida como domínio iónico. A Fig. 1.9 mostra uma representação esquemática dos domínios iónico e electrolítico para um óxido MO_2 .

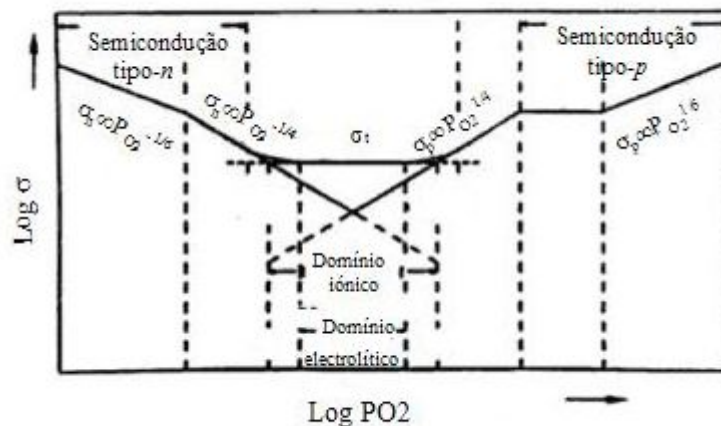


Fig. 1.9 Variação da condutividade em função da pressão parcial de oxigénio para MO_2 (com desordem de Frenkel predominantemente) mostrando as fronteiras de domínio iónico e electrolítico.

A extensão do domínio electrolítico está relacionada com a estabilidade de estados de oxidação alternativos para a maioria dos catiões. Por exemplo, os materiais baseados em céria são relativamente instáveis por causa da facilidade com que Ce^{4+} é reduzido a Ce^{3+} com a introdução de um componente electrónico do *tipo-n*. Pode-se também descrever a variação do domínio electrolítico em função da temperatura, conforme se indica nos mapas de Patterson, exemplificados na Fig. 1.10.

As fronteiras do domínio electrolítico são importantes para estabelecer se o material é apto ou não para ser utilizado como electrólito sólido para as aplicações pretendidas. Por exemplo, se um material adquire uma componente significativa de *tipo-p* a P_{O_2} da ordem de 1 Pa, então esta contribuição poderá comprometer a sua utilização em pilhas de combustível SOFC, onde a pressão parcial no oxidante (ar) é cerca de 4 ordens de grandeza superior. De igual modo, a existência de uma componente *tipo-n* pode inviabilizar a utilização de determinados materiais, tais como cérias.

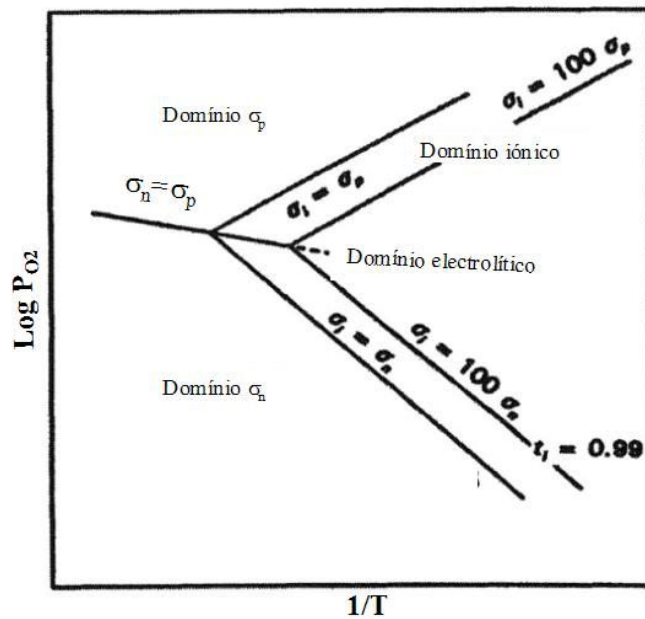


Fig. 1.10 Domínios iônico e electrolítico como função da temperatura de um sistema MO₂ contendo preferencialmente desordem de Frenkel.

1.2.9. Mecanismos de condução iónica

Os diferentes tipos de defeitos iónicos e electrónico que podem estar presentes em um sólido são convencionalmente representados pela notação de Kröger-Vink, que especifica a natureza, posição e carga efectiva dos defeitos. O termo defeito intrínseco é usado para defeitos cuja formação apenas depende da activação térmica, sem a adição de impurezas e solutos. Conforme a temperatura aumenta, aumenta a entropia e cresce o número de átomos que trocam de posições regulares na rede. Isto porque um acréscimo na energia térmica dá origem a um acréscimo na entropia, reduzindo, desta forma, a energia livre.

A desordem de Frenkel é um dos processos de criação de defeitos pontuais mais conhecidos. Resulta da deslocação de um catião da sua posição regular de rede para uma posição intersticial, formando assim um par de defeitos (ver Fig. 1.11). Para um óxido metálico, MO, a correspondente equação de formação de defeitos é:



Semelhantemente, os óxidos com estrutura de tipo fluorite apresentam desordem de anti-Frenkel na rede aniônica, descrita por:



Quando o catião e o anião se deslocam para a superfície, formam-se os defeitos de Schottky, segundo a equação:

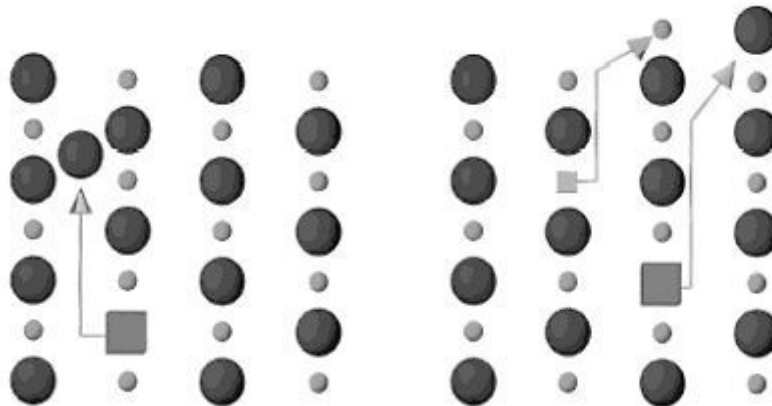


Fig. 1.11 A figura da esquerda é o defeito de Frenkel em um cristal iônico, onde o quadrado maior denota uma lacuna deixada pelo catião que se moveu para uma posição intersticial. A figura da direita é um defeito de Schottky.

Há uma série de compostos que exibem a desordem de Frenkel. Por exemplo, AgCl , AgBr e Fe_3O_4 , todos exibem o defeito de Frenkel (catiões nos interstícios e lacunas de catiões) enquanto que UO_2 , CaF_2 e CeO_2 , todos demonstram o defeito tipo anti-Frenkel (aniões nos interstícios e lacunas de aniões), assim como os pirocloros, de modo geral. De igual modo, crê-se que os compostos com estrutura pirocloro, genericamente descritos por $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, possuem química de defeitos que inclui a formação de defeitos de anti-Frenkel.

Para os defeitos tipo anti-Frenkel, a dependência da concentração dos defeitos com a temperatura pode ser calculada utilizando o valor da constante de equilíbrio da Eq. 1.10:

$$K_{aF} = [V_o^{\bullet\bullet}][O_i^{\bullet\bullet}] = K_{0,aF} e^{-\frac{E_{aF}}{kT}} \quad \text{Eq.(1.12)}$$

onde, $[V_o^{\bullet\bullet}]$ é a concentração de lacunas de oxigénio, $[O_i^{\bullet\bullet}]$ é a concentração de oxigénios intersticiais, T é a temperatura e E_{af} é a energia de formação do defeito de anti-Frenkel;

Outro tipo de defeito intrínseco que ocorre em certos materiais consiste no intercâmbio iónico entre diferentes posições de rede, designado por *anti site*. O exemplo mais comum de reacções de *anti site* ocorre nas espinelas AB_2O_4 , por troca entre as posições tetraédricas e octaédricas. De igual modo, crê-se que poderá ocorrer um processo semelhante em pirocloros $A_2B_2O_7$, com troca parcial do catião trivalente A^{3+} pelo catião tetravalente B^{4+} , ou vice-versa:

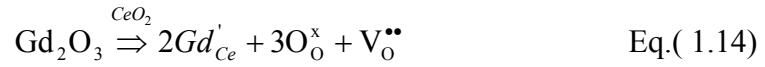


Neste caso, o grau de desordem entre A e B nas sub-redes catiónicas pode induzir também alguma desordem nas posições de oxigénio, uma vez que há uma forte conexão do ordenamento entre os catiões e a formação de defeitos na sub-rede aniónica. A posição de O (8a) (está inteiramente vazia no cristal perfeitamente ordenado), torna-se parcialmente ocupada, com migração de oxigénios das posições O(8b) ou O (48f), inicialmente inteiramente ocupados. Este processo, pode ser interpretado como sendo correspondente à formação de defeitos de anti-Frenkel.

É também usual que existam diferentes tipos de desordem, embora um tipo de desordem seja predominante. Em termos gerais a desordem de Frenkel ou anti-Frenkel são as mais prováveis quando o anião e o catião diferem substancialmente no tamanho e quando polarização na rede é pronunciada. Quando os aniões e os catiões têm tamanho similar a desordem de Schottky é favorecida. A cristalografia também tem uma importância crítica. Em materiais de empacotamento fechado, há um espaço na rede pequeno para acomodação de um ião intersticial, de onde se conclui que a desordem de Frenkel não é favorecida nesses materiais. Inversamente, em estruturas abertas ou com posições estruturais desocupadas (p.e. a posição O (8a) nos pirocloros), a desordem de Frenkel ou anti Frenkel é facilmente acomodada.

Outra forma de se aumentar a condutividade iónica nos óxidos é mediante a substituição na rede de catiões aliovalentes com raios iónicos similar. Por exemplo, a substituição de Ce^{4+} por Gd^{3+} em materiais do tipo CGO origina a formação de lacunas de

oxigénio, de modo a conservar a electroneutralidade. Esta modificação de composição pode ser descrita pela equação:



As soluções sólidas formadas podem ser de tipo substitucional ou intersticial consoante à relação entre o diâmetro da impureza e o diâmetro do átomo hospedeiro. Contudo, predominam as soluções sólidas substitucionais.

Ocorre ainda outro processo de formação de defeitos pontuais em sólidos iónicos onde um catião pode apresentar dois ou mais diferentes estados de oxidação, com fracções que são dependentes da temperatura e da pressão parcial de oxigénio na atmosfera. Por exemplo, podem coexistir Ce^{4+} e Ce^{3+} em materiais à base de cérias, ou seja:



Neste caso, a alteração de valência perturba a electroneutralidade da rede cristalina, que pode ser compensado por formação de lacunas de oxigénio. De facto, isto explica o efeito da pressão parcial de oxigénio, de acordo com a seguinte equação:



A modificação de composição por substituição parcial com um aditivo aliovalente também interfere com a não-estequiometria do material. Por exemplo, a substituição de Ce^{4+} por Gd^{3+} desloca, para condições mais redutoras, o aparecimento de concentrações significativas de espécies electrónicas. Por exemplo, na Fig. 1.12 apresentam-se previsões dos efeitos da concentração de aditivo trivalente em materiais à base de céria, calculados com dados da literatura [43].

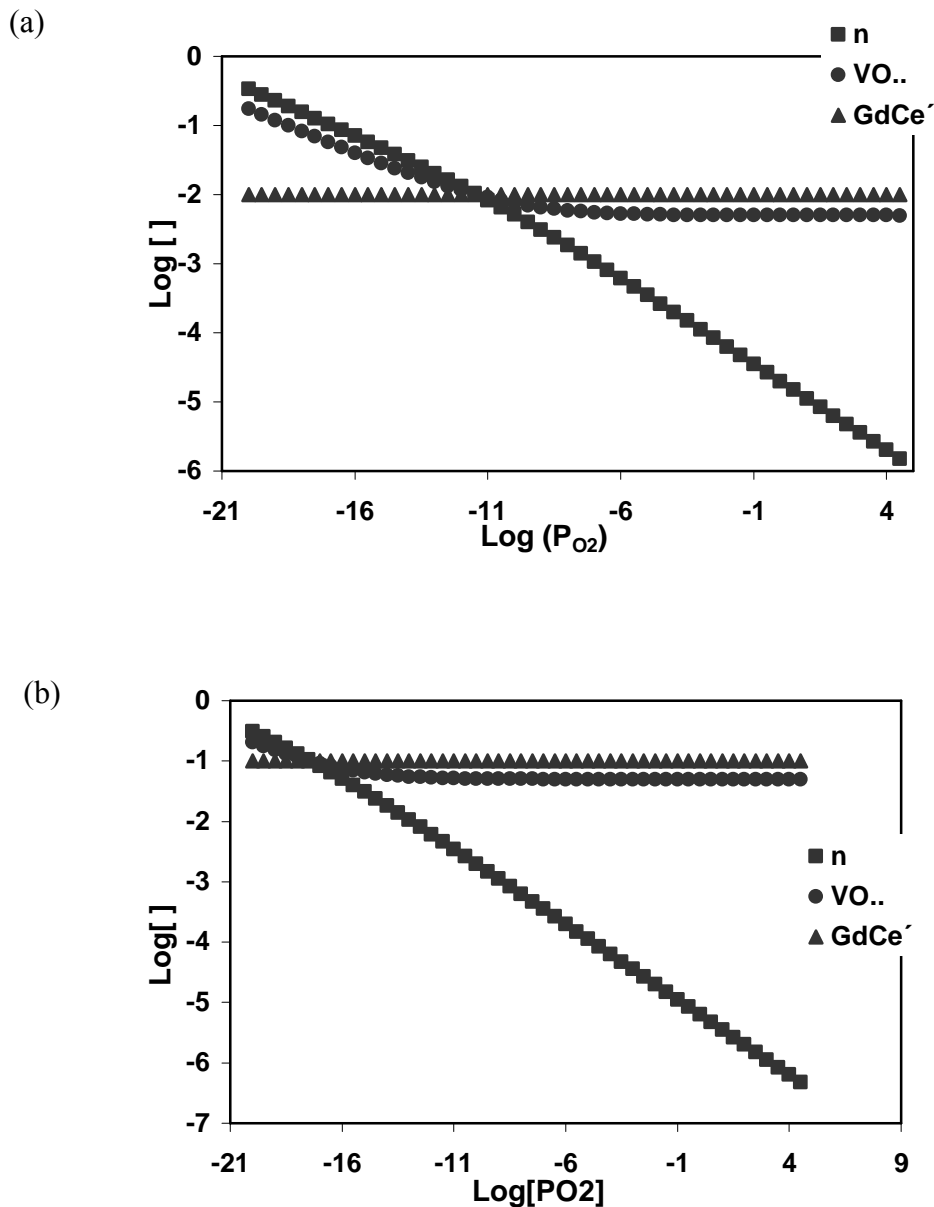


Fig. 1.12 Simulação de diagramas de defeitos em CGO para a temperatura de 900°C, com (a) 1% Gd e (b) 10%Gd, utilizando um valor de $\log(K_R)=-11,7$ a 900°C. As concentrações são expressas em frações do número total de posições de oxigénio.

A introdução de defeitos pontuais não pode ser muito elevada por vários motivos. Por um lado, a introdução de grande quantidade de lacunas pode distorcer a rede, promovendo o colapso da estrutura. Por outro lado uma concentração excessiva pode provocar a diminuição da condutividade devido a interações lacuna-dopante. Isto ocorre

porque as lacunas tendem a concentrar-se em torno do dopante formando *clusters* como forma de baixar a energia de formação de defeitos [44], limitando sua mobilidade.

A dopagem é utilizada também para estabilizar materiais que sofrem mudanças de fases. Existem alguns exemplos clássicos tais como a zircónia estabilizada com ítria (YSZ), na qual a substituição de Zr^{4+} por Y^{3+} na gama 8-10 mol% permite manter a fase cúbica até à temperatura ambiente [45].

Nos semicondutores também ocorre formação de defeitos electrónicos por transferência da banda de valência para a banda de condução, com formação simultânea de um par de electrão e buraco de electrão:



A concentração destes defeitos electrónicos é determinada pela banda proibida, cujo valor é superior a 3 eV nos isoladores e nos electrólitos sólidos, de modo a garantir que o número de transporte iónico permaneça próximo de 1. Por isso, a reacção de transferência entre bandas é geralmente ignorada no estudo de electrólitos sólidos.

1.2.10. Interação de defeitos

É importante considerar a interacção entre os defeitos, especialmente aqueles que exibem atracção coulombiana devido as suas cargas opostas. Para baixas concentrações de defeitos, são úteis modelos de defeitos para soluções ideais. Contudo estes modelos perdem validade à medida que aumentam as concentrações, sendo necessário introduzir os coeficientes de actividade. A primeira tentativa para corrigir a actividade dependente da interacção dos defeitos foi a teoria de Debye-Hückel [46] inicialmente desenvolvida para soluções aquosas. A base dessa teoria é que todo o desvio do comportamento ideal pode ser entendido por uma interacção electrostática entre as espécies das cargas. Pode-se considerar que cada ião atrai iões de carga oposta, com um decréscimo do potencial químico. O resultado final do tratamento de Debye-Hückel é que o coeficiente de actividade para cada defeito é menor do que 1,0. O coeficiente de actividade do meio f_{\pm} é expresso por:

$$f_{\pm} = \exp \left\{ - \frac{e_0^2}{8\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot kT} \cdot \frac{b}{1+b \cdot a} \cdot |z_+ \cdot z_-| \right\} \quad \text{Eq.(1.18)}$$

onde e_0 é a carga de um electrão, ϵ é a constante dieléctrica relativa (permissividade), ϵ_0 é a permissividade do vázio ($8.854 \times 10^{-12} \text{C}$), k é a constante de Boltzman, a é a distância à qual as forças de atracção e repulsão se igualam, z_+ , z_- são as cargas dos defeitos considerados. A distância $1/b$ é conhecida como distância de Debye e pode ser expresso por:

$$b = \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot kT} \cdot \sum_i n_i \cdot z_i^2} \quad \text{Eq.(1.19)}$$

onde n_i é o número de defeitos por cm^3 . Desta equação, fica claro que a distância de Debye cresce com o decréscimo da concentração de defeitos ou um decréscimo na constante dieléctrica. Infelizmente, a correcção de Debye-Hückel não é necessariamente realista do ponto de vista físico quando aplicado a sólidos com defeitos. Primeiramente ϵ é uma função da temperatura que geralmente não é conhecida e a constante dieléctrica é uma aproximação grosseira quando aplicada para distâncias atómicas. Desse modo a teoria de Debye- Hückel é válida apenas para baixas concentrações de defeitos. Por isso, têm sido propostos modelos mais complexos [47,48].

Os efeitos da associação de defeitos têm um papel marcante nas propriedades de transporte dos condutores iónicos, com forte evidência no caso de materiais à base de céria [35] e de zircónia [49]. Considera-se que a interacção de defeitos explica a existência de um máximo de condutividade iónica nestes materiais para concentrações intermédias tais como 10-20% de Gd em CGO. Shlyakhtina e colaboradores recentemente também sugeriram interacções em pirocloros $\text{Er}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.096$) [50], nomeadamente formação de um *cluster* de defeitos contendo o par catiões em posição *anti-site* e o par de defeitos de anti-Frenkel [44,51]. Isto eventualmente reduz a condutividade iónica do material, com um máximo de condutividade para uma composição intermédia [50].

1.2.11. Mobilidade e condutividade

As espécies carregadas podem mover-se sob o efeito de um campo eléctrico E (i.e. o gradiente de potencial eléctrico $E = (dV/dx)$), originando uma densidade de corrente:

$$I/A = i = \sigma/E \quad \text{Eq.(1.20)}$$

sendo a condutividade eléctrica total resultante dos contributos de todas as espécies carregadas com suficiente mobilidade:

$$\sigma = \Sigma \sigma_n \quad \text{Eq.(1.21)}$$

A condutividade de cada espécie é, por sua vez, determinada pela concentração do transportador de carga n e sua mobilidade μ_n , de acordo com:

$$\sigma_n = z_n n e \mu_n \quad \text{Eq.(1.22)}$$

A importância relativa de cada transportador de carga na condutividade total mede-se pelo chamado número de transporte:

$$t_n = \sigma_n / \sigma \quad \text{Eq.(1.23)}$$

A maior parte dos óxidos condutores torna-se não estequiométrica em determinadas condições de tratamento ou por dopagem. Isto resulta na criação de novos níveis de energia entre a banda de condução e a banda de valência. Quando os níveis são vazios e próximos da banda de valência, estes são ocupados, excitando os electrões desta banda, sendo denominados níveis de aceitadores. A semicondução resultante é do *tipo-p*. Quando os níveis electrónicos ocupados estão próximos da banda de condução, estes são denominados de níveis dadores. Os electrões excitados na banda de condução contribuem para condutividade electrónica do sistema e a condutividade resultante é do *tipo-n*.

Uma série de autores encontrou condutividade electrónica nos materiais a base de pirocloro. Foi o caso de van Dijk *et al.* ao trabalharem com $\text{Gd}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-1/2x}$ [52] (condutividade iónica e electrónica). Também em estudos experimentais Moon e Tuller encontraram uma diferença de mais de duas ordens de grandeza na condutividade iónica isotérmica entre $\text{Gd}_2(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})_2\text{O}_7$ e $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [53]; esta diferença foi relacionada com o aumento da desordem aniónica a medida em que a quantidade de zircónio cresce. Apesar

dos componentes ricos em zircónio apresentarem alta condutividade iónica, a condutividade electrónica decresce com o decréscimo de titânio, o que mostra a relação intrínseca das formações de defeitos. Soluções sólidas nos sistemas pirocloros $Gd_2Ti_2O_7$ – $Gd_2Mo_2O_7$ também foram investigados como potenciais ânodos para SOFCs. Quando dopados apropriadamente, compostos dentro desse sistema encontram requerimentos de condutividade distintos para eléctrodo e electrólito [54]. Labrincha *et al.* [55] previram, entre as formações de defeitos para o $La_2Zr_2O_7$, a formação de transferência de bandas como se segue:

$$O \Leftrightarrow e' + h^{\cdot}, K = np \quad \text{Eq.(1.24)}$$

E ainda Abrantes *et al.* ao trabalharem com o sistema $Yb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-x/2}$ obtido pelo método de co-precipitação de hidróxidos observaram, através de medidas electroquímicas, que estes materiais são praticamente condutores iónicos em ar, mas em condições fortemente redutoras, surge alguma condutividade electrónica [56]. Esta informação é útil, uma vez que desenvolvemos o mesmo sistema, mas por vias de obtenção diferente.

Pode-se representar em gráfico do tipo Arrhenius a variação da condutividade em função da temperatura, no qual é possível calcular a energia de activação (E_a) do processo de condução, que em geral, obedece à equação:

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_0}{T} \right) \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Eq.(1.25)}$$

em que k é a constante de Boltzman ($k=8.614 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$) e T é a temperatura em Kelvin. O gráfico de Arrhenius é ilustrado na Fig. 1.13

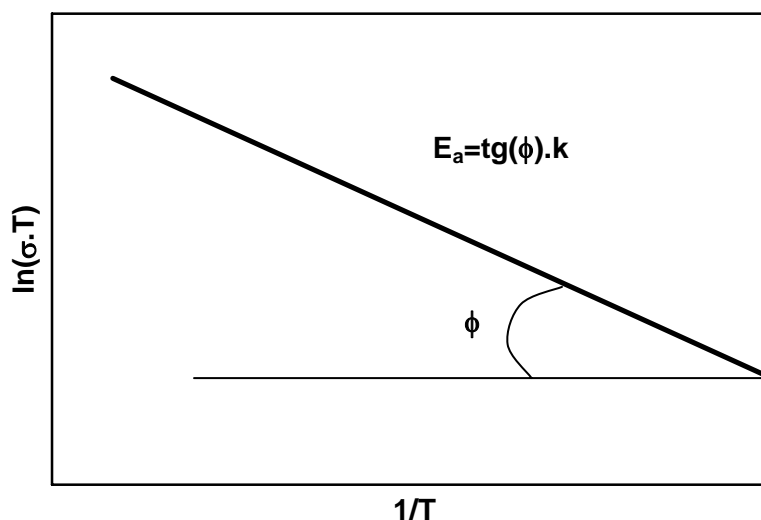


Fig. 1.13 Gráfico de Arrhenius para condutividade em função da temperatura

1.3. Principais tipos de condutores de ião oxigénio

Sólidos iónicos condutores de iões oxigénio têm sido extensivamente estudados devido ao seu potencial de aplicação como sensores de oxigénio, membranas permeáveis ao oxigénio, bombas de oxigénio e como electrólitos para células combustíveis a óxido sólido (SOFC) [57,58,59].

Os principais condutores de iões oxigénio conhecidos pertencem a quatro grupos estruturais distintos: *i*) tipo fluorite, como as zircónias estabilizadas, cerâmicas à base de céria e de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; *ii*) perovskites, tais como o galato de lantânio dopado; *iii*) perovskites com camadas intercaladas de Bi_2O_3 , conhecidas genericamente como BIMEVOX, e *iiii*) pirocloros, que têm como exemplos típicos $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [60].

Não é uma tarefa fácil comparar condutividades iónicas de óxidos diferentes. Uma razão é que a energia de activação varia com o tipo e concentração dos dopantes. Isto significa que, se uma composição tem uma condutividade mais baixa do que outra às baixas temperaturas, isto pode ser invertida às altas. A temperatura relevante é a temperatura de operação das SOFCs ou de outras aplicações electroquímicas, que pode variar, dependendo das circunstâncias práticas. Outra dificuldade é a grande dispersão de valores da condutividade encontrados na literatura.

Neste tópico decidiu-se pela abordagem de uma apresentação resumida e comparada de cada uma das estruturas cristalinas destes grupos estruturais, seguida da descrição das suas propriedades, assim como suas vantagens, limitações e faixas de aplicabilidade. Deu-se maior ênfase na descrição da estrutura à base de pirocloro, na medida em que uma revisão mais pormenorizada será útil na explicação de questões da estrutura versus propriedades, que serão discutidas nesta tese.

1.3.1. Materiais de tipo fluorite

Os materiais cerâmicos que cristalizam numa estrutura fluorite apresentam fórmula química geral AO_2 . O catião A^{4+} possui coordenação 8 enquanto que O^{2-} possui coordenação 4. Os átomos de A têm empacotamento cfc, formando, desse modo, um tetraedro sobre cada átomo de O, o que conduz a um grande número de posições octaédricas vazias, sendo uma estrutura bastante aberta para difusão de iões oxigénio (Fig. 1.14). O grupo espacial determinante da estrutura é $Fm\bar{3}m$.

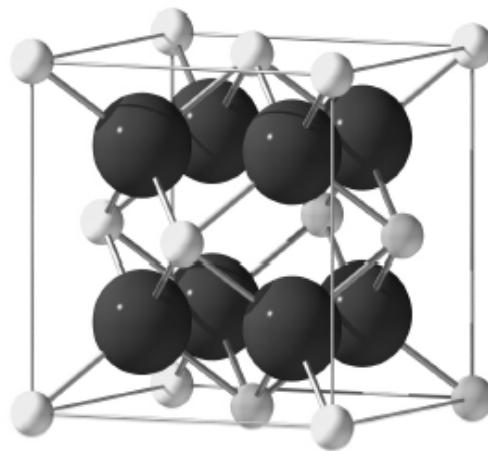


Fig. 1.14 Célula unitária da fluorite. Os átomos grandes representam catiões A^{4+} e os átomos pequenos representam os aniões O^{2-}

Existem basicamente duas famílias de materiais com estrutura fluorite com alta condutividade iónica e estas são baseadas na zircónia e na céria. O mais comum electrólito para SOFC é ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3 (YSZ). Mais recentemente, têm surgido inúmeras publicações relativas a electrólitos à base de CeO_2 dopada com óxidos

de terras raras, sobretudo Gd_2O_3 e Sm_2O_3 , e sua aplicabilidade com electrólito sólido para SOFC. [61,62,63,64,65]

1.3.2. Materiais à base de zircónia

A zircónia, à pressão ambiente, apresenta três formas: monoclinica, tetragonal e cúbica:



Os primeiros estudos envolvendo a adição de óxidos de terras raras e óxidos contendo catiões aliovalentes, como por exemplo Ca^{2+} , Mg^{2+} e Y^{3+} , Sc^{3+} à zircónia revelaram que as temperaturas de transição das fases monoclinica-tetragonal e tetragonal-cúbica são substancialmente reduzidas, devido a essa adição. A estabilização da zircónia pode ser total ou parcial. A zircónia parcialmente estabilizada geralmente consiste em uma mistura das estruturas cúbica e monoclinica ou tetragonal. O interesse nas zircónias parcialmente estabilizadas é grande devido ao seu comportamento mecânico. Pode-se fazer uso da transformação tetragonal-monoclinica para aumentar a resistência mecânica e a tenacidade à fractura dessa cerâmica. [66].

O comportamento eléctrico também depende da simetria da rede cristalina, já tendo sido determinado que $\sigma_c > \sigma_t > \sigma_m$ (σ : condutividade eléctrica; c: cúbica; t: tetragonal; m: monoclinica). Além da estabilização da fase pretendida (cúbica ou tetragonal), os aditivos aliovalentes dão lugar também a criação de lacunas de oxigénio, para compensar o excesso de carga, o que favorece o aumento de concentração de transportadores de carga. Contudo, o excesso de aditivo aliovalente e consequente concentração de lacunas de oxigénio, pode originar decréscimo de condutividade, devido a fenómenos de interacção de defeitos carregados [49]. Além do mais, a condutividade da zircónia estabilizada é tanto mais alta quanto mais próximos forem os raios iónicos de Zr^{+4} (0.84 Å) e do aditivo aliovalente (i.e., Sc^{+3} com raio iónico 0.87Å). Por exemplo, foram encontrados valores de condutividade de $0.1\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $\text{Zr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ e $0.03\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, ambos a 800°C [67]. Contudo, a zircónia estabilizada com escândio

possui uma série de inconvenientes, tais como o alto custo do escândio e envelhecimento prematuro do material a altas temperaturas. A ZrO_2 estabilizada com 8% de Sc apresenta uma condutividade de 0.3 S.cm^{-1} a 1000°C e cai para 0.12 S.cm^{-1} depois de 100 horas de operação como electrólito a esta temperatura [42].

Estas zircónias estabilizadas são utilizadas em uma grande variedade de dispositivos, e uma de suas aplicações mais importantes é em sensores de oxigénio, para a optimização da relação ar-combustível em caldeiras ou em motores de combustão e na detecção de teores de oxigénio em gases [45].

Também é o electrólito mais utilizado na construção das SOFCs, devido a alta estabilidade da YSZ, tanto em condições oxidantes como redutoras. Não obstante, a sua limitada condutividade iónica faz com que estes dispositivos operem entre 800°C - 1000°C para obter um alto rendimento. Esta alta temperatura de operação apresenta uma série de inconvenientes, tais como instabilidade mecânica, envelhecimento prematuro dos materiais e reacções indesejáveis entre os distintos componentes da célula, além de limitar a escolha de eléctrodos mais baratos que poderiam operar a baixas temperaturas. Portanto faz todo sentido a utilização de outros electrólitos que operem as mais baixas temperaturas, onde os problemas se reduzem.

1.3.3. Materiais à base de céria

Electrólitos sólidos à base de céria têm chamado a atenção devido à possibilidade de serem usados como electrólitos em células a combustíveis para operação a temperaturas intermediárias (500°C - 700°C) [68,69]. A céria pura mantém uma estrutura cúbica em amplas faixas de condições, sem a necessidade de dopar, ainda que isto seja necessário para a criação de lacunas de oxigénio, para aumentar a condutividade iónica e baixar a componente electrónica.

A maioria dos óxidos de terras raras e yttria são altamente solúveis na céria, até cerca de 40% [39]. Já os limites de solubilidade do CaO são apenas da ordem de 10-23mol%, com grande dispersão de resultados publicados [70,71], e valores ainda mais baixos para outros óxidos alcalino-terrosos [49]. Estes resultados podem ser racionalizados em termos de raios iónicos, pois a variação do tamanho da célula unitária

com o teor do dopante, muitas vezes obedece a uma relação linear de Vegard. Existe uma relação directa entre o parâmetro de rede e solubilidade aplicável a diversos iões bivalentes e trivalentes. [72].

Outra questão a ser levada em conta é o efeito dos dopantes e impurezas que são segregadas nas fronteiras de grão, exercendo grande influência na condutividade total do material. O comportamento global de materiais com baixos teores de Gd ou Sm é controlado por fronteiras de grão muito resistivas [35,73]. Alguns autores sugeriram que a menor condutividade na fronteira de grão nos materiais à base de CeO_2 está relacionada com efeitos de carga espacial, devidos à segregação de determinadas espécies carregadas positivamente nas fronteiras de grão, repelindo, deste modo, as lacunas de oxigénio. [73,74].

Outro problema de usar a céria dopada como electrólito para SOFCs é a redução parcial do Ce^{4+} a Ce^{3+} , sob as condições redutoras do ânodo [42]. Isto teria como principal efeito o indesejável aumento da condutividade electrónica *tipo-n*, por salto de electrões entre os átomos de cérios vizinhos com diferentes estados de oxidação, além da expansão da rede cristalina [75] e fragilização do material. Uma solução para este problema pode ser a deposição de uma fina camada de YSZ na zona do ânodo, o que, entretanto, diminuiria seu desempenho devido à interface entre os dois electrólitos, além de possibilitar microfissuras por diferenças de coeficientes de expansão térmica. [76].

1.3.4. Materiais de tipo perovesquite

As perovesquites são materiais cerâmicos que apresentam fórmula química geral ABO_3 , com diferentes combinações de A e B trivalentes, A divalente e B tetravalente ou mesmo A monovalente e B pentavalente. Tal como na fluorite, a perovesquite pode acomodar catiões de uma larga faixa de raios iónicos e valências, e deste modo, alta concentração de lacunas, possibilitando alta condutividade iónica. Esta estrutura é muito versátil e inclui vários campos de aplicação, tais como condutores iónicos/electrónicos, ferroeléctricos, ferromagnéticos, piezoeléctricos, superconductores, etc.

Numa perovesquite ideal o catião A tem o mesmo tamanho do ião do óxido, e os catiões A e os iões oxigénio constituem um empacotamento cúbico compacto. Os buracos

octaédricos são ocupados pelo catião B mais pequeno. A Fig. 1.15 ilustra no centro da célula, o átomo B, hexacoordenado com os oxigénios (átomo O). Quando os raios dos catiões A e B preenchem os requisitos do factor de tolerância de Goldschmidt $Gt=1$, sendo ($Gt = \frac{(r_A + r_o)}{\sqrt{2}(r_B + r_o)}$), a perovesquite será estável com uma simetria cúbica. Embora também se considere que um valor de factor de tolerância próximo de 1 é necessário para atingir elevada condutividade iónica, esta condição não é suficiente [77].

O galato de lantânio é a composição mais amplamente estudada dentro da classe e há uma base de dados muito extensa para os seus candidatos a dopantes [78]. Esses dopantes, de modo geral, observam o princípio de que a mínima distorção da rede produz a maior mobilidade dos iões oxigénio. A mais alta condutividade iónica em perovesquite (sem condutividade electrónica significativa) foi obtida para materiais de composições $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-d}$ [67,68]. A 800°C a condutividade máxima de 0.14 S/cm foi para $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}$.

Alguns autores desenvolveram trabalhos para tentar explicar e relacionar os factores que controlam a condutividade iónica da perovesquite, porém com resultados nem sempre concordantes. É o caso do estudo desenvolvido por Ranløv [79] que preparou uma série de aluminatos de lantanídeos com 5% de Mg^{2+} a substituir Al^{3+} . Este autor verificou que a entalpia de activação dessas séries é dada como função do raio crítico calculado. Na faixa de temperatura de 800°C-1000°C, a relação entre a condutividade e a entalpia de activação é tanto maior quanto mais baixa é a condutividade. Esses resultados claramente refutam a previsão de Kilner e Brook e de Sammells *et al.*, de que a condutividade cresce e a entalpia de activação decresce com o aumento do raio crítico [80,81].

No entender de Mogensen e colaboradores, o parâmetro mais importante de controlo da condutividade iónica dessa classe de óxidos é o grau de distorção da rede de simetria completa e o quão livre de tensões esta rede se encontra. Estes requisitos determinarão o comportamento das lacunas de oxigénio quanto a mobilidade e energia de activação para o salto da lacuna. [77]

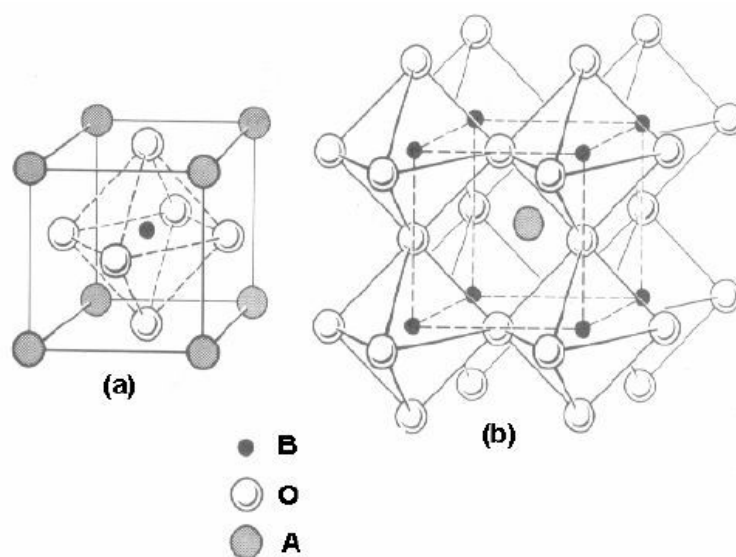


Fig. 1.15 Representação do óxido tipo perovesquite a) célula unitária da estrutura perovesquite cúbica b) átomo A rodeado por 12 átomos oxigénios.

1.3.5. Materiais à base de óxido de $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ e $\text{Bi}_4\text{V O}_{11}$

O óxido de bismuto apresenta-se na forma de vários polimorfos, com a existência de fases que diferem entre si em estabilidade, estequiometria e estrutura cristalina. A forma $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$, monoclinica, é estável desde baixas temperaturas até 730°C , onde sofre transição para $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$, de estrutura cúbica do tipo fluorite. Esta fase δ é uma das substâncias conhecidas com melhor condutividade iónicas, devido a deficiência na subrede do oxigénio (25% de lacunas intrínsecas) [82,83]. A sua condutividade iónica é aproximadamente $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 825°C [84]. Por esta razão, alguns autores opinaram que as SOFCs baseadas em $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ estabilizadas por diversos óxidos metálicos, tais como terras raras (Dy e Er) e sua combinação com catiões de maior valência, W^{6+} , Nb^{5+} [85], são materiais muito promissores. Em termos de concentração de dopantes, a maior condutividade obtém-se com a menor quantidade de dopantes necessária para estabilizar a fase cúbica. Uma mais alta concentração deformaria a célula, dificultando a mobilidade iónica. De facto, a condutividade iónica nesta fase aumenta com o raio da terra rara, que definirá, por seu turno, o mínimo para este limite de estabilização. Não obstante os altos valores de condutividade, o uso desses materiais para SOFCs é bastante improvável

devido a facilidade de redução a baixas pressões parciais de oxigénio, decompondo-se em bismuto metálico a uma pressão de oxigénio de 10^{-13} atm a 600°C [86].

Os materiais baseados na fase estabilizada $\delta\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ conhecidas como BIMEVOX, pertencem ao grupo de fases Aurivillius. Sua estrutura pode ser descrita pela fórmula geral $[\text{M}_2\text{O}_2]^{2+} [\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$, onde M é Bi; A é um ião de coordenação 12 (Bi^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} ou Pb^{2+}), B é um ião de coordenação 6 (V^{5+} , Ta^{5+} ou Nb^{5+}). A estrutura consiste de camadas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ alternadas com (m-1) camadas tipo perovskite $[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$ [87,88,89], neste caso $\text{VO}_{3.5}^{2-}$ (Fig. 1.16). A condutividade iónica desses tipos de materiais é atribuída às lacunas de oxigénio localizadas nas camadas de perovskite. A fase γ pode ser estabilizada pela substituição de metais de transição (Cu, Ni ou Co, etc. Estas fases apresentam alta condutividade iónica e números de transporte perto de 1 abaixo de 627°C em ar.

As soluções sólidas do tipo $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{5.5-8}$ (Me= Cu, Ni $0.07 \leq x \leq 0.12$) são as que apresentam maior condutividade iónica [90]. Estes materiais são os melhores condutores iónicos a temperaturas intermédias ($500\text{-}700^{\circ}\text{C}$) e sua condutividade iónica é 100 vezes maior que a YSZ a 600°C [91,92]. Suas propriedades únicas possibilitam a projecção de uma célula original na qual parte do electrólito actua como eléctrodo de uma forma auto adaptativa sob cada condição de operação [93]. Verificou-se que, sob polarização, a superfície do electrólito do lado do cátodo foi activada como um verdadeiro eléctrodo [94]. A polarização provoca uma alteração estrutural reversível, (isto é, aumento do parâmetro de rede c, e um decréscimo de a). Este efeito é mais pronunciado na composição sem dopagem do que para a dopada, provavelmente devido a uma ligeira redução de V^{5+} em V^{4+} [95].

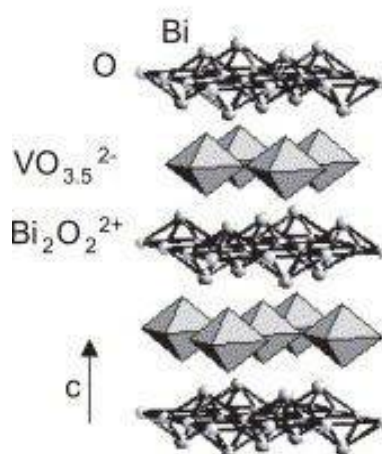


Fig. 1.16 Estrutura do tipo Aurillius do BIMEVOX

1.3.6. Materiais com estrutura de apatite

Estudos extensivos dos materiais condutores de íon oxigênio com estrutura de apatite $\text{A}_{10-x}(\text{MO}_4)_6\text{O}_{2+d}$, onde $\text{M}=\text{Si}$ ou Ge , e A corresponde a cátions de terras raras e alcalinos terrosos, começaram na década de 90 [96].

Óxidos com esta estrutura, tipicamente germanatos e silicatos de composição $\text{La}_{10-x}\text{Ge}_6\text{O}_{26+y}$ e $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26+y}$, apresentam altos valores de condutividade iônica. Pode ser citada como exemplo a composição $\text{La}_9\text{SrGe}_6\text{O}_{26,5}$ que a 950°C apresenta condutividade $0,14 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. A baixas temperaturas, esta composição também apresenta valores de condutividade iônica superiores à YSZ, Contudo, parece improvável que os germanatos encontrem aplicações práticas devido a alta volatilização, a tendência a formação de fase vítrea e os altos custo do GeO_2 . Já os sistemas a base de silicatos apresentam interesse prático. Estes óxidos apresentam baixo custo e coeficientes de expansão térmica relativamente baixos [97,98]. Na estrutura cristalina da apatite, os cátions A estão localizados nas cavidades criados pelos tetraedros MO_4 com quatro posições distintas de oxigênio; há ainda íons de oxigênio adicionais que ocupam canais ao longo da direção (001), o que constitui uma condutividade anisotrópica. A Fig. 1.17 mostra uma representação de estrutura de apatite para $\text{La}_{10-x}\text{Ge}_6\text{O}_{26+y}$.

Ao contrário dos tradicionais óxidos condutores de ião oxigénio tipo fluorite e perovskite, onde a condutividade é predominantemente através de lacunas de ião oxigénio, existem evidências teóricas e experimentais [99,100,101] de que o mecanismo de condução por oxigénio intersticial seja o mais provável em sistemas à base de apatite.

Um aumento da condução iónica relativamente ao sistema $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26+y}$ foi encontrado para as composições dopadas com Al e Fe [96,102], onde a dopagem com Al é compensada pela concentração de lacuna na posição A sem variações do componente oxigénio. O Fe, particularmente tem uma significativa solubilidade na subrede do silício [102]. A incorporação do Fe na rede de $\text{La}_{10-x}(\text{Si},\text{Al})_6\text{O}_{26+\delta}$ resulta também num acréscimo do transporte de oxigénio iónico e electrónico.

Devido a baixa sinterabilidade destes materiais os valores de condutividade recolhidos da literatura variam muito de um estudo para o outro, mesmo para composições similares, por exemplo 8.4×10^{-5} até $4.3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 500°C [103, 104].

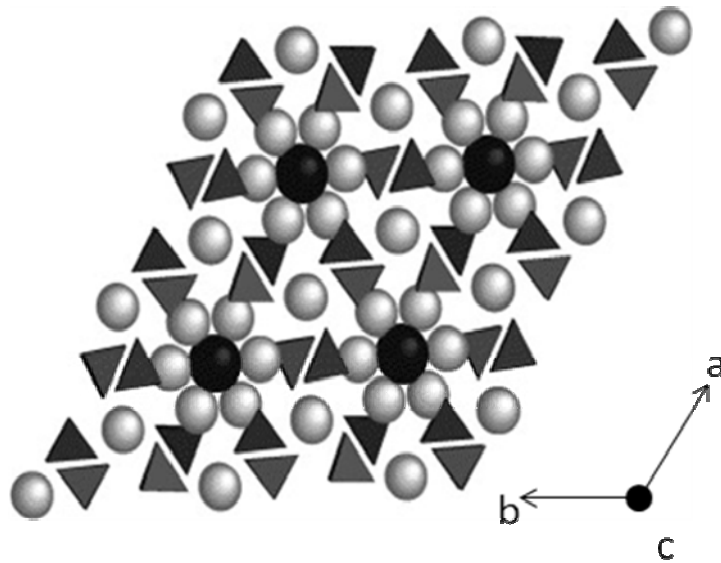


Fig. 1.17 Representação estrutural de uma estrutura tipo apatite para um germanato de lantânio, mostrando os tetraédros GeO_4^{4-} , os dois átomos de lantânio cristalograficamente diferentes (branco) e os átomos de oxigénio (preto) no centro do canal mais longo direccionados ao longo do *eixo-c*.

1.3.7. Materiais com estrutura de LAMOX

Os materiais da família LAMOX são uma série de compostos derivados do $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Este sistema apresenta transição de fase a 560°C , passando do polimorfo- α para o polimorfo- β , transformação que vem acompanhada de um importante aumento da condutividade iónica de cerca de duas ordens de grandeza, uma vez que está associada com uma ampla faixa de ordenamento de lacunas de oxigénio [105,106].

O sistema base, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, possui alta condutividade iónica a temperaturas intermediárias, comparáveis mesmo a céria dopada [77], o que faz com que estes materiais sejam potencialmente utilizáveis em aplicações electroquímicas, tais como, sensores de oxigénio, bombas de oxigénio e componentes de pilhas a combustível de óxido sólido [107]. Apesar disto, as principais limitações para a utilização prática deste sistema são a transição de fase, devido a presença do Mo^{6+} (que conduz uma drástica queda na condutividade em temperaturas abaixo de 560°C e possivelmente falha mecânica devido a expansão térmica sofrida) e a baixa estabilidade sob condições redutoras.

Novamente, a estratégia adoptada para estabilizar a fase de alta temperatura à temperatura ambiente é a substituição parcial tanto do La quanto do Mo. Segundo Marrero-López *et. al*, uma extensa gama de substituições foram investigadas a fim de estabilizar o polimorfo- β tais como a substituição do La^{3+} por Bi^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , K^+ , Y^{3+} entre outros, enquanto que para o Mo^{6+} as substituições investigadas foram Nb^{5+} , V^{5+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{6+} e W^{6+} . Até agora a máxima condutividade encontrada para a série LAMOX foi para as composições $\text{La}_{1.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_{9-d}$, $\text{La}_2\text{Mo}_{1.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{9-d}$ [96]. Estas substituições não modificam demasiado os valores de condutividade em ar, pelo que se conclui que são mais úteis para estabilização da fase, conforme já mencionado.

Um dos substituintes mais promissores destes materiais é o W. A similaridade entre os raios iónicos entre o Mo^{6+} ($r_{\text{Mo}^{6+}} = 0.59$) e o W^{6+} ($r_{\text{W}^{6+}} = 0.60$) torna possível a substituição em cerca de 80%, conservando a forma- β e com alta condutividade iónica (0.1 S cm^{-1} a 750°C [108]. Outra grande vantagem da substituição, segundo os autores, é o aumento da faixa de estabilização em condições redutoras.

Há outras questões a serem levadas em conta com relação a estes materiais, por exemplo, os sistemas baseados em LAMOX apresentam número de transporte iónico perto da unidade, mas somente em condições oxidantes e temperatura intermediárias. A

contribuição electrónica na condutividade nestes materiais cresce com a temperatura e com a redução de $p(\text{O}_2)$. Além do mais os valores de coeficiente de expansão térmica são relativamente altos [96], perto da dos electrólitos sólidos a base de Bi_2O_3 , o que faz com que, a pressões de oxigénio moderadas, alguns materiais do sistema a base $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ exibam degradação. Além disso, a microestrutura parece exercer também um papel importante nas propriedades eléctricas nos materiais LAMOX. A alta porosidade pode aumentar bastante a resistência da fronteira de grão e outro factor prejudicial é a presença de pequenas impurezas introduzidas durante a síntese [109]. Factos como estes mostram que para fins de aplicação como electrólito sólido em células a combustível, serão necessários estudos que demonstrem sua viabilidade.

1.3.8. Materiais com estrutura de pirocloro

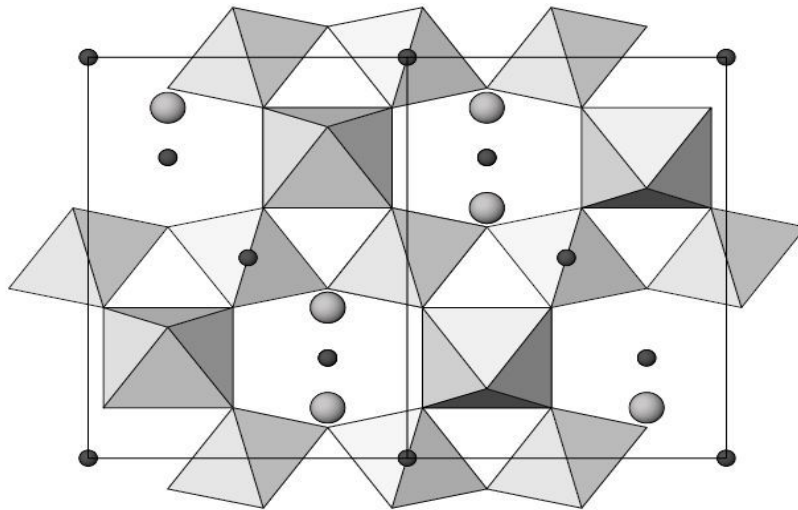
1.3.8.1. Descrição geral

A clássica fórmula estequiométrica utilizada para descrever os compostos deste grupo é $A_2B_2O(1)_6O(2)$, com quatro posições cristalográficas não equivalentes, sendo que os mais comuns são os pirocloros III-IV, com A^{3+} e B^{4+} , e os II-V, com A^{2+} e B^{5+} com oxigénio nas posições $O(1)$ e $O(2)$. Em geral, a posição A é ocupado por catiões de raio iónico grande e baixo estado de oxidação, tais como os lantanídeos, Y, Yb, Bi, Pb(II), Ca, Sr, etc. Por outro lado, a posição B é ocupado por catiões (maioritariamente tetravalente tais como Zr, Hf) e ainda outros metais de transição, tais como Ru, Ti, Sn, Cr, etc. Finalmente, diferentes aniões podem ocupar as posições $O(1)$ e $O(2)$: O^{2-} , F^- , OH^- , N^{3-} [110].

O sistema cristalino é cúbico de faces centradas com parâmetro de rede $a \sim 10 \text{ \AA}$. O grupo espacial da estrutura do pirocloro ideal é $Fd\bar{3}m$, com oito fórmulas por célula unitária ($Z=8$). As posições atómicas e a simetria de cada um das posições não equivalentes são apresentadas na Tabela 1.2. Esta estrutura é composta por dois tipos de poliedros de coordenação. O catião A possui coordenação oito e está dentro de um escalenoedro (cubo distorcido) formado por seis aniões $O(2)$ e dois aniões $O(1)$. Por outro lado, o catião B está no centro de um octaedro formado por aniões $O(1)$, Fig. 1.18

Tabela 1.2 Posições atômicas da estrutura do pirocloro ideal considerando a origem na posição B.

Íão	Posição	Simetria	Coordenadas		
A	16d	D_{3d}	1/2	1/2	1/2
B	16c	D_{3d}	0	0	0
O(1)	48f	C_{2v}	x	1/8	1/8
O(2)	8b	T_d	3/8	3/8	3/8

Fig. 1.18 Estrutura cristalina do pirocloro $A_2B_2O_7$ mostrando a coordenação de ordem seis do cátion B . As esferas pequenas e grandes representam os átomos A e $O(2)$ respectivamente.

A estrutura do pirocloro pode ser descrita de diferentes maneiras devido ao facto que os poliedros de coordenação dos cátions A e B mudam de forma com o valor do parâmetro do x do anião $O(1)$. Byström [111] e outros autores [112,113,114] descrevem o pirocloro como um rede de octaedros $BO(1)_6$ ligados pelos vértices com os cátions A preenchendo os interstícios, o que o torna semelhante às estruturas da perovskite, sob o ponto de vista estrutural. Por outro lado, Aleshin e Roy [115] e Longo *et al.* [116]

descrevem-no na base de uma célula unitária de tipo fluorite com defeitos de aniões. Descrições mais gerais consideram uma rede de octaedros $BO(1)_6$ interpenetrada com cadeias $A_2O(2)$ [117], ou redes de tetraedros A_4 e B_4 com os aniões localizados dentro ou fora dos mesmos [118].

O parâmetro x , que determina a mudança de forma dos poliedros de coordenação, pode variar entre 0.313 e 0.375. Para $x=0.313$, o ião B tem uma coordenação octaédrica regular. Além disso, a coordenação da posição A é oito ($6O(1)+2O(2)$) formando um hexágono distorcido com os seis $O(1)$ (48f) e cujo plano é perpendicular ao eixo $O(2)$ - A - $O(2)$. As distâncias $A-O(2)$ são mais pequenas que as $A-O(1)$ de acordo com a Fig. 1.19.

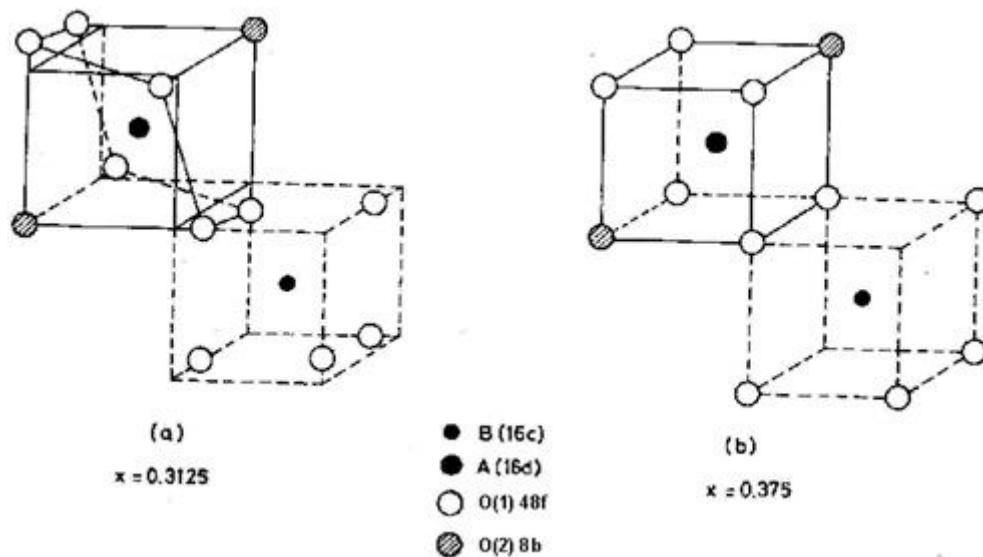


Fig. 1.19 Mudança de forma do poliedro de coordenação dos ião A e B com parâmetro x de anião 48f na estrutura de $A_2B_2O(1)_6O(2)$.

Quando $x = 0.375$, os cátions A estão situados regularmente numa coordenação cúbica de ordem 8, enquanto que o ião B está no centro de um octaedro distorcido. Em outras palavras, o cátion B também está no centro de um cubo de aniões faltando dois deles numa das diagonais.

1.3.8.2. Descrição baseada na distorção da célula tipo fluorite

Na estrutura cristalina da fluorite (CaF_2), os átomos de cálcio formam uma estrutura cúbica de faces centradas, com os íons flúor a ocupar posições tetraédricas. Já na descrição dos pirocloros [115,116], os cátions A e B formam uma rede cúbica de faces centradas, com os aniões localizados nos interstícios tetraédricos da rede catiónica. Este arranjo catiónico dá origem a três tipos de tetraedros para os aniões intersticiais: (i) as posições $48f$, com dois íons A e dois B como vizinhos próximos; (ii) as posições $8a$, com quatro íons B como vizinhos próximos, e (iii) as posições $8b$, com quatro íons A como vizinhos próximos. Na estrutura dos pirocloros, a posição $8a$ sempre se encontra vazia [116] (Fig. 1.20). A descrição, apesar de muito simples, é apropriada para pirocloros com a coordenada x próxima ao valor de 0.373 [119], nos quais a posição B é ocupado por íons de grande raio iónico.

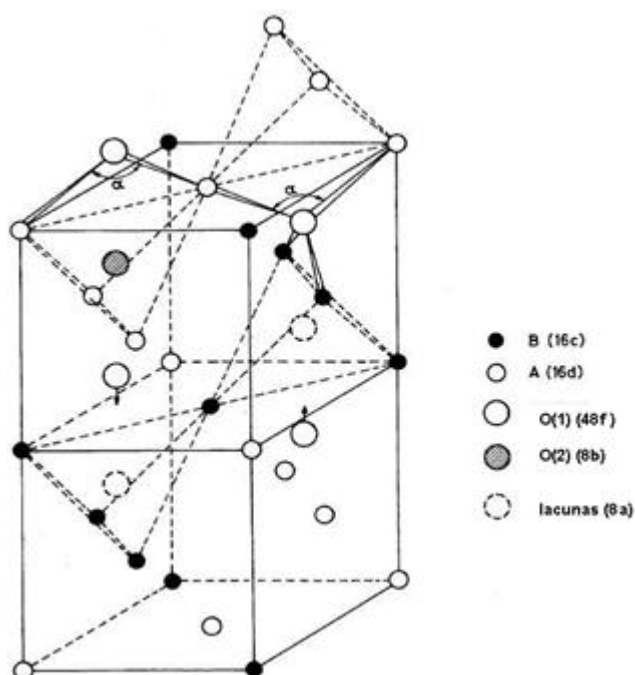


Fig. 1.20 Estrutura do pirocloro baseada na estrutura da fluorite.

1.3.8.3. Descrição baseada nas redes $\text{B}_2\text{O}(1)_6$ e $\text{A}_2\text{O}(2)$

Nesta descrição, a estrutura é considerada como rede tridimensional de octaedros $\text{BO}(1)_6$ ligados pelos vértices [119]. Os cátions A têm coordenação 8, dada por 6 íons

$O(1)$ em posições $48f$ e dois iões $O(2)$ nas posições $8b$. De facto, cada catião A encontra-se no centro de um hexágono distorcido, formado por seis átomos $O(1)$, e no meio de dois aniões $O(2)$ localizados na normal ao plano principal do hexágono [114,120] (ver Fig. 1.21). De acordo com esta descrição, a estrutura de pirocloro pode ser interpretada como uma rede de octaedros $BO(1)_6$ interpenetrada com a rede de $AO(2)_2$. Neste modelo a distorção dos octaedros é determinada pelo parâmetro x do anião $O(1)$, enquanto que a distância $A-O(2)$ só está condicionada pelo parâmetro de rede do cristal. Os octaedros tornam-se mais regulares quando x se aproxima de 0.313. O modelo de duas redes é apropriado para descrever pirocloros com lacunas dos tipos $\vartheta AB_2O(1)_6\vartheta$ e $A_2B_2X_{7-x}\vartheta_x$, onde ϑ representa uma lacuna.

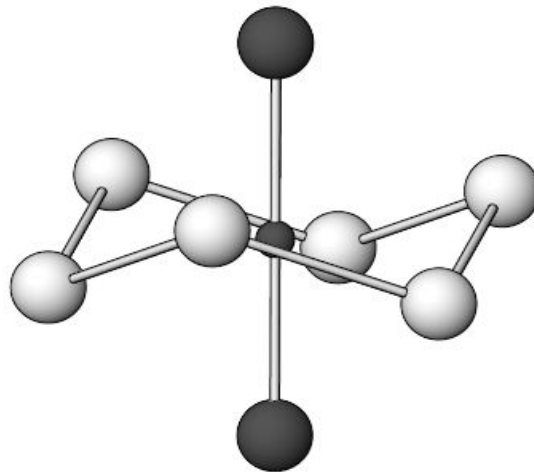


Fig. 1.21 Poliedro de coordenação $AO(1)_6O(2)_2$. A esfera pequena corresponde ao átomo A e as grandes aos aniões $XO(1)$ (escuras) e $O(2)$ (claras).

1.3.8.4. Descrição baseada na estrutura do pirocloro com defeitos

De um modo geral, a maioria dos compostos com formula geral $ABO(1)_3$ cristaliza numa estrutura de perovskite, possuindo ambas o octaédro $BO(1)_6$, como unidade básica. No entanto alguns compostos apresentam estrutura de pirocloro com lacunas de oxigénio [116,121,122,123]. A fórmula normal de um pirocloro $A_2B_2O(1)_6O(2)$ modifica-se então para dar origem a estruturas com lacunas de aniões e catiões na rede tais como $(A_2B_2O(1)_6(O(2))_2)_{x\vartheta_{1-x}}$, ($0 < x < 1$). De um modo geral, o pirocloro com defeitos é obtido retirando total ou parcialmente o anião $O(2)$ (8b) da célula unitária da estrutura do

pirocloro ideal. Note-se que há 8 aniões O(2) por célula unitária e ao retirá-los todos, o composto será da forma $A_2B_2O(1)_6$ ou $ABO(1)_3$. Assim, com esses aniões retirados, os catiões A são expostos uns aos outros através das lacunas das posições 8b resultando na repulsão electrostática que tende a desestabilizar a estrutura. No caso das lacunas 8a normais no pirocloro estequiométrico, a repulsão electrostática entre os catiões B é reduzida parcialmente devido ao deslocamento dos aniões 48f na direcção dos catiões B.

Os materiais condutores de ião de oxigénio à base da estrutura pirocloro começaram a ser estudados desde a década de sessenta. [124,125,126]. A descrição do pirocloro como uma estrutura similar a fluorite é útil para entender mecanismos de defeitos, ao imaginar-se que ao invés de $A_2B_2O_7$, o pirocloro possa ser escrito como A_4O_8 (com 1/8 das posições de oxigénio vazios). Entretanto, contrariamente à estrutura fluorite de mesma estequiometria, na estrutura pirocloro, as duas subredes (catiónica e aniónica) são ordenadas. A desordem de anti-Frenkel coloca alguns iões oxigénio em posições normalmente desocupados, deslocando-os das posições normais e originando lacunas aniónicas, responsáveis pela condutividade iónica. O facto da estrutura pirocloro ser derivada de uma fluorite deficiente de oxigénio sugere que uma transição do tipo ordem-desordem pode conduzir a uma fase desordenada apresentando alta condutividade iónica. A diminuição da temperatura de transição ordem-desordem pode ser facilitada pela incorporação de catiões com diferentes valências. Eberman *et al.* 2002, observou esta transição ordem-desordem em materiais $(\text{Sc}_z\text{Yb}_{1-z})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [127]. O decréscimo no valor médio do raio iónico r_A e as elevadas temperaturas também foram apontadas como causa para troca de ocupações das posições de catiões (defeitos de *anti-site*) e parcial ocupação da posição normal da lacuna de oxigénio (anti-Frenkel). Moon e Tuller também observaram efeitos de desordem de *anti-site* e anti-Frenkel para o sistema $\text{Gd}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ [128], causadas pela substituição com um catião maior Zr^{4+} na posição do Ti^{4+} e consequente diminuição da razão r_A/r_B . Outros exemplos foram relatados por Shalyakhtina *et al.* [129], em pirocloros com diferente terras raras $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sendo $\text{Ln}=\text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}$., enquanto que Glerupe *et al.* ao estudarem também transformações de fases para uma série composições do sistema $\text{Y}_2\text{Ti}_{2-y}\text{Zr}_y\text{O}_7$ também observaram defeitos de *anti-site* [130]. Contudo, Wuensch *et al.* questionam se o processo da desordem nas posições de anião e catião acontecem de forma interdependente ou se são fenómenos independentes. Uma vez que estas envolvem iões de cargas opostas, esperar-se-ia que as taxas de

desordem nas duas sub-redes estivessem ligadas [131]. Numa série de trabalhos realizados pelos autores e colaboradores utilizando refinamento de Rietveld com dados de difracção de neutrons para o sistema $Y_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$ [132,133,134] observaram que não só o processo de desordem acontece independentemente dentro dos arranjos catiónico e aniónico, como também que os dois iões de oxigénio, cristalograficamente independentes, O(1) e (O2), sofrem desordem a taxas diferentes. Os autores ainda concluíram que o estado de desordem não pode ser previsto com base apenas na razão entre os raios das espécies catiónicas A e B. Um dos mais sensíveis indicadores do início da desordem com a mudança na composição é uma rápida e não linear relaxação do deslocamento de O(1) de volta ao seu lugar ideal da rede a $x=3/8$ [131].

A substituição parcial do trivalente A^{3+} por um dopante tipo aceitador A^{2+} ou ainda A^+ introduz lacunas de oxigénio na rede, i.e. promove a condutividade iónica *tipo-p*. Da mesma forma, o tetravalente B^{4+} pode ser substituído por um ião trivalente ou divalente. A substituição com espécies pentavalentes provavelmente exerce o efeito oposto de aumentar a condutividade electrónica *tipo-n*, uma vez que introduz electrões na rede. Kramer e colaboradores fizeram uma extensiva investigação sobre os efeitos da dopagem dos titanatos $A_2Ti_2O_7$ com $A=Y, Gd, Sm$ [135,136]. Nestes trabalhos eles exploram a eficácia da substituição com aceitadores em ambos as posições A e B da estrutura do pirocloro e analisam a condutividade resultante em termos da dependência da concentração dos aditivos versus a energia de activação. Foi encontrado um valor mínimo na energia de activação para ambas as posições de dopagem A e B, o que sugere uma associação de defeitos pela interacção entre os aditivos. Esta associação de defeitos, segundo Kilner, tem um efeito marcante no transporte iónico em condutores de oxigénio dopados com aceitadores [137]. A Fig. 1.22 mostra a comparação da condutividade em ar de diversos pirocloros. Em ar, o número de transferência de electrões do sistema $(Gd,Ca)_2Ti_2O_{7-d}$ é próximo do limite superior aceitável para electrólitos sólidos [96]. Os valores moderados dos coeficientes de expansão térmica possibilitam a utilização de pirocloros em associação com outros electrólitos sólidos (Tabela 1.3).

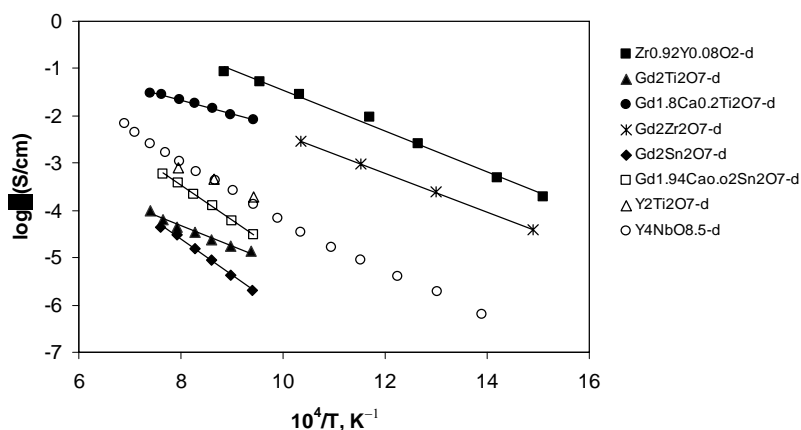


Fig. 1.22 Comparação entre as condutividades iónicas de uma série de pirocloros, e de outros materiais.

Tabela 1.3 Apresentação dos coeficientes de expansão térmica das séries de óxidos a base de LaGaO_3 , CeO_2 e $(\text{Gd,Ca})_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-d}$. Adaptado de (Kharton *et al.*, [96])

Composição	T,(K)	$\alpha \times 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$
Electrólitos sólidos à base de CeO_2		
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-d}$	300–1100	11.8
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-d}$	323–1273	12.5
Electrólitos sólidos à base de LaGaO_3		
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-d}$	300–1073	10.4
	300–1473	11.9
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-d}$	300–1473	12.4
$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ga}_{0.76}\text{Mg}_{0.19}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-d}$	300–1473	12.7
$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ga}_{0.76}\text{Mg}_{0.19}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-d}$	300–1473	11.6
$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ga}_{0.45}\text{Al}_{0.45}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{3-d}$	300–1223	10.9
Electrólitos sólidos à base de $\text{Gd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-d}$		
$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_{7\pm d}$	323–1273	10.8
$\text{Gd}_{1.86}\text{Ca}_{0.14}\text{Ti}_2\text{O}_{7-d}$	400–1300	10.4

Referências

1. A. B. Stambouli, E. Traversa, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) 433-455.
2. S.C. Singhal, *Solid State Ion.* 135 (2000) 305-313.
3. S.C. Singhal, *Solid State Ion.* 152-153 (2002) 405-410.
4. *Fuel Cell Handbook*, 5th Edition. U.S. Department of Energy. October 2000.
5. J. R. Frade, V.V. Kharton, A. A. Yaremchenko, E. V. Tsipis, *J Solid State Electrochem* (2006) 10: 96–103
6. V.P. Gorelov *Elektrokhimiya* (1988) 24:1380
7. V.V,Kharton A.P. Viskup, A.V. Kovalevsky, F.M. Figueiredo, J.R. Jurado A.A Yaremchenko, E.N. Naumovich, J.R Frade *J Mater Chem*, (2000) 10:1161
8. A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. McEvoy, M. Mogensen, S. C. Singhal, J. Vohs, *Nature Mater.*3 (2004) 17.
9. N.Q. Minh, *J. Am. Ceram. (1993) Soc.* 76 563.
10. K. Kinoshita, E. J. Cairns, *Encyclopedia Chem. Technol.*11 (1994) 1098.
11. W. G. Coors, *J. Power Sources*,(2003) 118 150.
12. A. I. Attia, “Battery”, in *What is Electrochemistry?*, *Electrochemistry and Solid State Science in the Electrochemical Society*, The Electrochemical Society (1997) p. 3.
13. J. B. Goodenough, *Ann. Rev. Mater.*, (2003) Res. 33 91.
14. W. Huebner, D. M. Reed, H. U. Anderson, *Proc. VI SOFC Int. Symp.*, eds.: S. C. Singhal, M. Dokiya, *Proc. Vol. 99-19*, The Electrochemical Society, Inc., USA (1999) 503.
15. R. J. Gorte, J.M. Vohs, *J. Catal.* 216 (2003) 477.
16. *Fuel Cell Handbook*, 6th Ed., US Department of Energy, Morgantown, WV (2002).
17. S. M. Haile, *Mater. Today* 6 (2003) 24.
18. N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele, *Ann. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 183
19. J. T. S. Irvine, D. P. Fagg, J. Labrincha, F. M. B. Marques, *Catal. Today*, (1997), 38 467.
20. 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*, (2003), 158, 225.
21. H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, *Solid State Ionics*, (1992), 52 43.

22. S.C. Singhal, K. Kendal, “High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental Design and Applications”, Elsevier, Oxford (2004).
23. C.M., Kleinlogel, L.J Gaukler, *Solid State Ionics*, (2000), 245, 567-73.
24. N.Yamaoka, T. Matsui, Properties of SrTiO_3 -based boundary layer capacitors. In *Advances in Ceramics, Vol. I, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics*, ed. L. M. Levinson and D. C. Hill, American Ceramic Society, Columbus, OH, (1981), pp. 232-4.
25. I. Denk, J.Claus, J.Maier, *J. Electrochem. Soc.*, (1997), 144, 3526-3535.
26. J. Fleig, J.Maier, *J. Electrochem. Soc.*, (1998), 145, 2081-2089.
27. J.C.C. Abrantes, J.A. Labrincha, J.R. Frade, *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2000), 20, 1603-1609.
28. J.C.C. Abrantes, J.A. Labrincha, J.R. Frade, *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2002), 22, 1683-1691.
29. T. Van Dijk, A.J. Burggraaf, *Phys. Stat. Sol. A*, (1981), 63, 229-240.
30. M.M.R. Boutz, C.S.Chen, L.Winnubst, A.J..Burggraaf, *J. Amer. Ceram. Soc.*, (1994), 77, 632-640.
31. P.Santos, R.Z. Domingues, M. Kleitz, *J. Eur. Ceram. Soc.*, (1998), 18, 1571-1579.
32. G.M. Christie, F.P.F. van Berkel, *Solid State Ionics*, (1996), 83, 17-27.
33. M.C. Steil, F. Thevenot, M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.*, (1997), 144, 390-398.
34. T. Van Dijk, A.J Burggraaf, *Phys. Stat. Sol. A*, (1981), 63, 229-240.
35. I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, Anderson HU. *Solid State Ionics*, (2000), 136–137:1225.
36. P. Mondal, A. Klein, W. Jaegermann, H. Hahn, *Solid State Ionics* (1999),118:331.
37. Y.W.Zhang, S. Jin, Y. Yang, G.B. Li, S.J.Tian, J.T. Jia, *Appl Phys Lett* (2000), 77:3409.
38. I. Kosacki, C.M. Rouleau, P.F. Becher, J. Bentley, D.H. Lowndes. *Electrochem Solid State Lett.* , (2004), 7:A459.
39. Y.M. Chiang, E.B. Lavik, D.A, Blom, *Nanostruct Mater.*, (1997), 9: 633.
40. X. Guo, Z.L. Zhang. *Acta Mater.*, (2003), 51:2539.
41. X. Guo, E. Vasco, S. Mi, K. Szot, E. Wachsman , R. Waser, (2005), *Acta Materialia* 53, 5161–5166.

42. C.D. Terwilliger, Y.M. Chiang. *Acta Metall Mater.*, (1995), 43:319.
43. D. Perez-Coll, D. Marrero-Lopez, J.C. Ruiz-Morales, P. Nuñez, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, *J. Power Sources*, 2007, 173, 291.
44. L. Minervini, R. W. Grimes, *J. Am. Ceram. Soc.*, (2000), 83, 8, 1873.
45. B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, (2000), 129-95.
46. P. Debye and E. Huckel, *Z. Phys.* (1924), 25, 97.
47. N. Hainovsky, J. Maier, *Phys. Rev. B*, (1995), 55, 15789.
48. F. Zimmer, P. Ballone, J. Maier, M. Parrinello, B. Bunsenges, *Phys. Chem.* (1997), 101, 1333.
49. T.H. Etsell, S.N. Flengas, *Chem. Rev.* (1970), 70, 339.
50. A.V. Shlyakhtina, A.V. Levchenko, J.C.C. Abrantes, V.Yu. Bychkov, V.N. Korchak, V.A. Rassulov, L.L. Larina, O.K. Karyagina, L.G. Shcherbakova, *Materials Research Bulletin*, (2007), 42, 742.
51. C.R. Stanek, R.W. Grimes, *J. Am. Ceram. Soc.*, (2002), 85, 8 2139.
52. M. P. van Dijk, K. J. de Vries, A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, (1983), 10, 913–20.
53. P. K. Moon and H. L. Tuller, *Solid State Ionics*, (1988), 28–30, 470–74.
54. O. Porat, C. Heremans, and H. L. Tuller, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1997), 80 [9] 2278–84.
55. J.A. Labrincha, J.R., Frade, F.M.B., Marques, *Solid State Ionics*, (1997), 99, 33-40.
56. J.C.C. Abrantes, A. Levchenko, A.V. Shlyakhtina, L.G. Shcherbakova, A.L. Horovistiz, D.P. Fagg, J.R. Frade, (2006), *Solid State Ionics*, 177, 1785–1788
57. R. M. Dell, A. Hooper, in: *Solid electrolytes, general principles, characterization, materials and applications*, ed. P. Hagenmuller, Academic Press, New York, 1978.
58. J.F. Q. Rey, E. N. S. Muccillo, *Cerámica*, (2000), 48, 307.
59. B. C. H. Steele, *Mater. Sci. Eng. B13*, (1992), 79.
60. J. B. Goodenough, *Nature*, (2000), 404821.
61. T.S. Zhang, J. Ma, L.H. Luo and S.H. Chan, *Journal of Alloys and Compounds*, (2006), 422, 1-2, 28, , 46-52
62. G. Chiodelli, L. Malavasi, V. Massarotti, P. Mustarelli, E. Quartarone, *Solid State Ionics*, (2005), 176, 17-18, 31, , 1505-1512.
63. T. Zhang, P. Hing, H. Huang, J. Kilner, *Solid State Ionics*, (2002), 148, 3-4, 2, , 567-573

64. L. Guangchuan, Z. Xiaoke, O. Xiuqin, *Journal of Rare Earths*, (2007),25, 2, ,271-274
65. M. Matsuda, T. Hosomi, K. Murata, T. Fukui, M. Miyake, *Journal of Power Sources*, (2007),165, 1, 25, 102-107
66. E. Djurado, P. Bouvier and G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.*,(2000), 149, 399.
67. J. W. Fergus, *Solid State Ionics*, (2006),177.
68. V. V. Kharton, F. M. Figueiredo, L. Navarro, E. N. Naumovich, A. V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, A. Carneiro, F. M. B. Barques, J. R. Frade, *J. Mat. Sci.*, (2001), 36, 1105.
69. J. M. Ralph, A. C. Schoeler, M. Krumpelt, *J. Mat. Sci.*, (2001), 36, 1161.
70. K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, H. Arai, *Solid State Ionics*, (1992), 52, 165.
71. B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, K. West, S. Skaarup, in: S.C. Singhal, H. Iwahara (Eds.), *Proc. 3rd Int. Symp. on SOFC*, The Electrochemical Society Proceedings Series, New Jersey, 1993, p. 104, PV 93-5. T. Jacobsen, E. Skou, M.J.L. Asterg3rd (Eds.), *High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors*, 14th Risb International Symposium on Materials Science, Risb National.
72. D.J. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1989), 72, 1415.
73. D. Pérez-Coll, P. Nuñez, J.R. Frade, *J. Electrochem. Soc*, (2006), 153, (3) A478.
74. X.Guo, R.Waser, *Prog. Mater. Sci*, (2006), 51 151.
75. M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics*, (2000), 129, 63.
76. F.M.B Marques, L.M. Navarro, *Solid State Ionics*, (1997),100.
77. M.Mogensen, D. Lybye, N.Bonanos, Hendriksen, P.V., Poulsen, F.W. *Solid State Ionics*, (2004), 174 63.
78. E. Gomes, F.M. Figueiredo, F.M.B. Marques, *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, (2006), 45, 3, 144.
79. J. RanlØv, N. Bonanos, F.W. Poulsen, M. Mogensen, *Solid State Phenom.*,(1994), 39–40,219.
80. J.A. Kilner, R.J. Brook, *Solid State Ionics*,(1982), 6, 237.
81. A.F. Sammells, R.L. Cook, J.H. White, J.J. Osborne, R.C. McDuff, *Solid State Ionics*,(1992), 52,11.
82. L.E. Depero, L. Sangaletti, *Solid State Chem.*,(1996), 97.

83. A.M. Azad, S.Larose, S.A. Akbar, *J. Mat. Sci.*, (1994), 4135.
84. S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, J. Drenan, 11th International Conference on Solid State Ionics, (1997), Honolulu.
85. A.A.Yaremchenko, V.V. Kharton, E.N. Naumovich, F.M.B., Marques, J. *Electroceram.*, (2000), 4 235.
86. T. Takahashi, H. Iwahara, *J. Appl. Electrochem.*, (1977), 7, 303.
87. M. Suzuki, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, (1995),103,11,1088-1099.
88. C.A.P. Araújo, J.D. Cuchiario, L.D. Macmilian, M.C. Scott, J.F. Scott, *Nature*, (1996),374, 4, 616-618.
89. H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai, *J. Appl. Phys.*,(1995), v.34, Part1,9B, 5146-5149.
90. F.Abraham, J.C. Boivin, Mairesse, G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, (1990), 40/41 934.
91. G. Mairesse, in ‘Fast Ion transport in Solids’, B. Scrosati et al. (Eds), Kluwer Academic Publishers (1993) 271.
92. G. Mairesse, *C.R. Acad. Sci., Paris, Serie IIc : Chimie 2*, (1999), 651.
93. J.C. Boivin, C. Pirovano, G. Nowogrocki, G. Mairesse, P. Labrune and G. Lagrange, *Solid State Ionics* 113–115 (1998), p. 639.
94. R.N. Vannier, S.J. Skinner, R.J. Chater, J.A. Kilner and G. Mairesse, *Solid State Ionics*, (2003), 160, 327.
95. C. Pirovano, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, J.C. Boivin and G. Mairesse, *Solid State Ionics*, (2003), 159, 181.
96. V.V. Kharton, F.M.B. Marques; A. Atkinson, *Solid State Ionics*, (2004), 174 135–149
97. A.L. Shaula, V.V. Kharton, J.C. Waerenborgh, D.P. Rojas, E.V.Tsipis, N.P. Vyshatko, M.V. Patrakeev, F.M.B. Marques, *Mater. Res.Bull.*, (2004), 39 763.
98. V.V. Kharton, A.L. Shaula, M.V. Patrakeev, J.C. Waerenborgh, D.P.Rojas, N.P. Vyshatko, E.V. Tsipis, A.A. Yaremchenko, F.M.B.Marques, *J. Electrochem. Soc.* (2004), 151 A1236.
99. M. S. Islam, J. R. Tolchard, P. R. Slater, *Chem. Commun.*, (2003), 13, 1486.
100. L.León-Reina, E. R. Losilla, M. Martínez-Lara, S. Bruque ,M. A. G. Aranda, *J. of Mater. Chem.*,(2004), 14, 1142.

101. E. Kendrick , M.S. Islam , P.R. Slater, *Solid State Ionics*(2007) , 177, 3411–3416
102. A.L. Shaula, V.V. Kharton, J.C. Waerenborgh, D.P. Rojas, E.V.Tsipis, N.P. Vyshatko, M.V. Patrakeevev, F.M.B. Marques, *Mater. Res. Bull.*, (2004), 39 763–773.
103. S. Nakayama, M. Sakamoto, *J. Eur. Ceram. Soc.* (1998) 18 1413.
104. S. Tao, J.T.S. Irvine, *Mater. Res. Bull.* (2001) 36 1245.
105. F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2575.
106. F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, O. Bohnke, Y. Laligant, P.Lacorre, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 119.
107. D. Marrero-López, J. Penã-Martínez, J.C. Ruiz-Morales, P. Núñez, (2008) *Journal of Solid State Chemistry* 181, 253–262
108. D. Marrero-López, J. Canales-Vázquez, J.C. Ruiz-Morales, J.T.S.Irvine, P. Núñez, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4385
109. Marrero López, D. (2006) PhD. “Síntesis Y Caracterización de Nuevos Conductores iónicos Basados em $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.” Universidade de La Laguna.
110. M. A. Subramanian, G. Aravamudan and G. V. Subba Rao, *Prog. Solid State Schem* 15, 55 (1983).
111. A. Bystro, *Ark. Kemi. Geol.* 18A, 1 (1945).
112. O. Kanop, F. Brisse, L. Castelliz, and Sutarno, *Can. J. Chem.* 43, 2812 (1965).
113. F.Jona, G. Shirane, and R. Pepinsky, *Phys. Rev.* 98, 903 (1955)
114. H. Nyman, S. Andersson, B. G. Hyde, e M. O’Keefe, *J. Solid State Chem.* 26, 123 (1978).
115. E. Aleshin and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* 45, 18 (1962).
116. J. M. Longo, P. M. Racciah, and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* 4, 191 (1969)
117. A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, (1969).7, 347
118. J. Pannetier, J. Lucas, *Mat. Res. Bull.*, (1971), 5, 797.
119. A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*,(1968), 7, 1704.
120. M. O’Keefe and B. G. Hyde, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, (1980), 295, 553.
121. H. S. Horowitz, J. M. Longo, and J. T. Lewandoski, *Mat. Res. Bull.*, (1981), 16, 489.
122. P. Darriet, M. Rat, J. Galy, and P. Hagemuller, *Mat. Res. Bull.*, (1971), 6, 1305.
123. O. Muller, W. B. White, and R. Roy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1964), 26, 2075

124. V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Vecher, *J. Solid State Electrochem.*, (1999), 3, 61.
125. M. Mori, G.M. Tompsett, N.M. Sammes, E. Suda, Y. Takeda, *Solid State Ionics*, (2003), 158, 79.
126. V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Vecher, *J. Solid State Electrochem.*, (1999), 3
127. K. W. Eberman, B. J. Wuensch, J. D. Jorgensen, *Solid States Ionics*, (2002), 148, 551.
128. P.K. Moon H.L. Tuller, *Sens. Actuators B Chem.*, (1990), 1.
129. A. V. Shalyakhtina, L.G. Shcherbakova, A.V. Knotko, *J. Solid State Electrochem.*, (2004), 8, 661.
130. M. Glerup, O. F. Nielsen, F. W. Poulsen, *J. of Solid State Chem.*, (2001), 160, 1, 25.
131. B. J. Wuensch , K. W. Eberman , C. Heremans , E.M. Ku, P. Onnerud , E. M.E. Yeo, S. M. Haile , J. K. Stalick, J. D. Jorgensen, *Solid States Ionics*, (2000), 129, 111.
132. S.M. Haile, B.J. Wuensch, E. Prince, *Mater. Res. Soc. Sympos. Proc.* (1990), 166 81–86.
133. C. Heremans, B.J.Wuensch, J.K. Stalick, E. Prince, *Mater. Res. Soc. Sympos. Proc.* 293 (1993) 349–354.
134. C. Heremans, B.J.Wuensch, J.K. Stalick, E. Prince, *J. Solid State Chem.* (1995), 117 108–121
135. S. A. Kramer, M. Spears, H.L. Tuller, (1994), *Solid State Ionics*, 72, 59.
136. S.A. Kramer, H.L. Tuller, *Solid State Ionics*, (1995), 82, 15.
137. J.A. Kilner, *Solid State Ionics*, (2000) 129 13.

2. Metodologias I

As metodologias foram divididas em dois capítulos por apresentarem técnicas de utilização largamente conhecida e técnicas desenvolvidas pelo grupo. Neste capítulo é descrita a síntese da preparação das composições dos materiais à base de piroclore e as diferentes técnicas de caracterização. As técnicas mais específicas, tais como as eléctricas e electroquímicas, utilizadas na caracterização dos condutores merecem descrição mais pormenorizada, bem como a sua montagem experimental e equações utilizadas nas interpretações dos dados. Duas metodologias, desenvolvidas durante este trabalho de tese; a caracterização microestrutural por microscopia quantitativa, incluindo as rotinas de análise de imagens desenvolvidas para esta caracterização e uma reanálise da espectroscopia de impedância baseada nos mínimos locais de Z'' vs frequência, serão apresentadas no próximo capítulo, por se tratarem de metodologias mais aplicadas.

2.1. Preparação de pós por reacções no estado sólido e por liofilização

Foram preparadas amostras de composição $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ com alterações estequiométricas e composições com aceitadores ($\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-x/2}$) e dadores ($\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{7+x/2}$). As amostras do tipo $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ foram obtidas a partir de óxidos Yb_2O_3 e TiO_2 , com diferentes proporções na mistura conforme a estequiometria pretendida. As composições foram calcinadas em 3 estágios durante 15 horas a 1000°C , com moagem intermédia entre estágios. Em seguida foram preparadas amostras em prensa uniaxial a 100 MPa, em molde com diâmetro de 10mm, e posteriormente sinterizadas durante 5 horas, a temperaturas entre 1400°C e 1690°C , com diferentes taxas de arrefecimento (Tabela 2.1). As composições do tipo $(\text{YbTi})_{4-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-y/2}$ foram preparadas a partir de mistura dos óxidos Yb_2O_3 , TiO_2 e Fe_2O_3 com diferentes proporções de mistura (Tabela 2.2) e as composições do tipo $(\text{YbTi})_{4-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+z/2}$ foram preparadas a partir de Yb_2O_3 , TiO_2 e N_2O_5 com diferentes proporções de mistura (Tabela 2.3).

Para efeito de comparação, utilizou-se ainda amostras produzidas a partir de outros precursores preparados por liofilização/"freeze drying". Este processo consistiu na co-

Tabela 2.1 Composições e ciclo térmico para as diferentes amostras da composição $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$.

$\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$				
Composição	Notação	x	T_{sint} (°C)	β (°C/min)
$\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Stoich	0	1600	1
				3
				10
			1690	1
$\text{Yb}_{2.02}\text{Ti}_{1.98}\text{O}_{7.01}$	Yb2.02	0.02	1600	1
$\text{Yb}_{2.05}\text{Ti}_{1.95}\text{O}_{7.03}$	Yb2.05	0.05	1600	1
$\text{Yb}_{2.1}\text{Ti}_{1.9}\text{O}_{6.95}$	Yb2.1	0.1	1600	1
			1690	1
$\text{Yb}_{2.18}\text{Ti}_{1.82}\text{O}_{6.85}$	Yb2.18	0.18	1400	1
			1600	1
				10
			1690	1
$\text{Yb}_{2.29}\text{Ti}_{1.71}\text{O}_{6.86}$	Yb2.29	0.29	1400	1
			1600	1
			1690	1
$\text{Yb}_{1.99}\text{Ti}_{2.01}\text{O}_{6.995}$	Yb1.99	-0.01	1600	1
$\text{Yb}_{1.98}\text{Ti}_{2.02}\text{O}_{6.99}$	Yb1.98	-0.02	1600	1
$\text{Yb}_{1.868}\text{Ti}_{2.132}\text{O}_{7.066}$	Yb1.868	-0.132	1600	1
				10

precipitação dos hidróxidos $\text{Yb}(\text{OH})_3$ e $\text{Ti}(\text{OH})_4$ a partir de soluções de cloretos seguidos de um tratamento térmico a 100°C durante 20h. Estes precursores foram calcinados a

650°C e utilizados para preparar as amostras cerâmicas por prensagem a 100 MPa e sinterizados a 1600°C, sem controlo da velocidade de arrefecimento. Sabe-se que os materiais policristalinos obtidos através de vias químicas resultam na obtenção de pós nanométricos, costumam ter melhor homogeneidade e tendem a ter maior reactividade e melhor empacotamento “em verde” além de serem propensos a resultarem amostras densas a mais baixas temperaturas. Amostras destes pirocloros preparadas por esta via química já foram estudadas em trabalhos do grupo com colaboradores. [1,2]. Não obstante, os problemas práticos desse método pode ser a dificuldade no manuseio do reagente $TiCl_4$. O método pode também modificar a estequiometria da composição devido a não garantia de que de que todos os componentes reajam formando o co-precipitado na razão 1:1

Tabela 2.2 Composições e ciclo térmico para as diferentes amostras da composição $(YbTi)_{4-y}Fe_yO_{7-y/2}$.

$(YbTi)_{4-y}Fe_yO_{7-y/2}$				
Composição	Notação	y	T_{sint} (°C)	β (°C/min)
$Yb_2Ti_{1.98}Fe_{0.02}O_{6.99}$	Fe0.02	0.02	1600	1
$Yb_2Ti_{1.95}Fe_{0.05}O_{6.75}$	Fe0.05	0.05	1600	1
$Yb_{2.05}Ti_{1.9}Fe_{0.05}O_{6.75}$	Yb2.05Fe0.02	0.05	1600	1
$Yb_2Ti_{1.9}Fe_{0.1}O_{6.95}$	Fe0.1	0.1	1600	1
$Yb_2Ti_{1.8}Fe_{0.2}O_{6.9}$	Fe0.2	0.2	1600	1
$Yb_{1.98}Ti_{1.92}Fe_{0.1}O_{6.95}$	Yb1.98Fe0.1	0.1	1600	1

Tabela 2.3 Composições e ciclo térmico para as diferentes amostras da composição $(\text{YbTi})_{4-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+z/2}$.

$(\text{YbTi})_{4-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+z/2}$				
Composição	Notação	z	T _{sint} (°C)	β (°C/min)
$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{7.005}$	Nb0.01	0.01	1600	1
$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{7.01}$	Nb0.02	0.02	1600	1
$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{7.025}$	Nb0.05	0.05	1600	1
$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{7.05}$	Nb0.1	0.1	1600	1
$\text{Yb}_{2.1}\text{Ti}_{1.88}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{7.001}$	Yb2.1Nb0.02	0.02	1600	1
$\text{Yb}_{2.1}\text{Ti}_{1.85}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{7.0025}$	Yb2.1Nb0.05	0.05	1600	1

2.2. Análise estrutural

Na caracterização estrutural das amostras foram utilizadas técnicas de difracção de Raios- X e espectroscopia Raman.

2.2.1. Difracção de Raios-X

Os ensaios de difracção de Raios-X foram efectuados com composições calcinadas, para avaliar a formação do pirocloro, e na forma de amostras sinterizadas, previamente moídas. A partir dos difractogramas identificou-se a estrutura cristalina das composições, a presença ou não de segundas fases, e determinaram-se também os parâmetros de rede para o estudo da variação do parâmetro com a composição. As informações dos difactogramas foram usadas ainda para os refinamentos de Rietvelt. A difracção de Raios-X dos pós foi feita à temperatura ambiente e os dados foram recolhidos usando um difractómetro Rigaku D/MAX-B (radiação $\text{Cu K}\alpha$), com monocromador de grafite. Os padrões de difracção foram tomados entre 10-100° com um passo de 0.02° e um tempo de aquisição 6 s/passos.

2.2.2. Refinamento de Rietvelt

O refinamento de Rietvelt foi utilizado na investigação da estrutura dos defeitos, determinação da distribuição de catiões, determinação de posições atómicas e posições de ocupação. Foi essencial para detectar transformações de *anti-site* em algumas composições, nomeadamente para os sistemas; $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ com stoich com taxas de arrefecimento 1, 3 e 10°/min, $\text{Yb}_{2.18}$ com taxas de arrefecimento 1 e 10°C/min, e $\text{Yb}_{1.868}$ com taxas de arrefecimento 1°C/min. Foram ainda refinados os resultados de difracção de Raios-X das amostras com adição de ferro (Fe0.05) e nióbio (Nb0.05).

O refinamento de Rietveld é baseado na construção de um padrão de difracção calculado, de acordo com o modelo estrutural. O padrão calculado é obtido pela introdução directa dos dados cristalográficos, tais como: simetria do grupo espacial, posições atómicas, posições de ocupação, parâmetros de rede. Ao ajustar-se o padrão calculado ao padrão observado obtêm-se dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difracção. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difracção, que seja o mais próximo do observado. A base do método de Rietveld [3, 4] é a seguinte equação:

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_1^p}^{k_2^p} \Omega_{ik}^p I_k \quad \text{Eq.(2.1)}$$

onde y_{ic} é a intensidade da rede calculada no ponto i do padrão, y_{ib} é a intensidade do background, Ω_{ik} é uma função de perfil do pico normalizado, I_k é a intensidade do k -ésimo pico de reflexão de Bragg, $k_1 \dots k_2$ são as intensidades das contribuições das reflexões para o ponto i , e o termo superescrito p corresponde a possíveis fases presentes na amostra.

A intensidade I_k é dada como se segue:

$$I_k = SM_k L_k |F_k|^2 P_k A_k E_k \quad \text{Eq.(2.2)}$$

onde S é o factor de escala, M_k é a multiplicidade, L_k o factor de polarização Lorentziana ($L_k = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}$), e F_k é o factor de estrutura, como mostra a seguinte equação:

$$F_k = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(h_r^t r_j - h_k^t B_j h_k)] \quad \text{Eq.(2.3)}$$

onde f_j é o factor de espalhamento ou comprimento de espalhamento do átomo j , h_k , r_j e B_j são matrizes representantes dos índices de Miller, coordenadas atômicas e parâmetros de vibração térmica anisotrópica, respectivamente, e o índice superescrito t indica transposição da matriz. O factor P_k descreve os efeitos da orientação preferencial: para pós não afectados por orientação $P_k = 1$. O factor A_k é a correcção da absorção E_k uma correcção de extinção.

As posições dos picos de Bragg de cada fase são determinadas por seus respectivos conjuntos de dimensões de células, em conjunção com o parâmetro zero e o comprimento de onda provido.

Função da forma do pico:

A forma do perfil do pico foi modelada por uma função de pseudo – Voight, $G(x)$, normalizada para $1 \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \Omega(x) dx = 1 \right)$. A variável é $x = 2\theta_i - 2\theta_k$, $2\theta_k$ – sendo calculada a posição da k -ésima reflexão de Bragg, de acordo com as equações abaixo:

$$\Omega(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad 0 \leq \eta \leq 1$$

$$\text{Lorentziana, } L(x) = \frac{a_L}{1 + b_L x^2}; \quad a_L = \frac{2}{2\pi H_k}; \quad b_L = \frac{4}{H_k^2} \quad \text{Eq.(2.4)}$$

$$\text{Gaussiana, } G(x) = a_G \exp(-b_G x^2); \quad a_G = \frac{2}{H_k} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}; \quad b_L = \frac{4 \ln 2}{H_k^2} \quad \text{Eq.(2.5)}$$

H_k é a largura completa a meia altura (FWHM) da k -ésima reflexão de Bragg. Sua dependência na variável de dispersão, 2θ , é parametrizada principalmente através das variáveis U , V , W , X , parâmetros refináveis que dependem da configuração instrumental e da função do perfil escolhida, conforme definido por Caglioti [5], de acordo com a seguinte equação.

$$H_k = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^2 \quad \text{Eq.(2.6)}$$

Background:

O *background* é obtido de duas maneiras; 1) estimando uma série de posições onde não aparecem picos para contribuir e utilizando interpolação linear para pontos entre eles; ou 2) por refinamento da função polinomial

$$y_{ib} = \sum_{m=1}^6 B_m (2\theta_i)^m \quad \text{Eq.(2.7)}$$

onde B_m é um dos seis parâmetros refináveis.

Parâmetros térmicos:

O parâmetro térmico na Eq.2.3 para o átomo j é dado por:

$$\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)] \quad \text{Eq.(2.8)}$$

onde h, k, l são os índices de Miller e $\beta_{11} \dots \beta_{23}$ são os parâmetros térmicos anisotrópicos para o átomo j . No caso dos parâmetros térmicos isotrópicos a expressão é a seguinte:

$$\exp\left[-\frac{B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right] \quad \text{Eq.(2.9)}$$

$B_j = 8\pi^2 \langle U_j^2 \rangle$, $\langle U_j^2 \rangle$ é o quadrado do deslocamento térmico isotrópico (em Å^2) do átomo j .

Mínimos quadrados e factor de concordância:

O Método de Rietveld consiste no refinamento de uma estrutura cristalina pela minimização o valor em peso do quadrado das diferenças entre as intensidades observadas y_i ($i=1, 2, \dots, n$) e as calculadas $y_{ic}(\alpha)$ (ver Eq. 2.1) versus o parâmetro do vector $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p)$. A função minimizada no Método de Rietveld é descrita conforme a seguinte equação:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i \{y_i - y_{ic}\}^2 \quad \text{Eq.(2.10)}$$

onde w_i é a fracção em peso designada para cada informação, $w_i = 1/\sigma_i^2$ (σ_i é o desvio padrão de cada perfil de intensidade).

Se o conjunto óptimo de parâmetros livres é α_{opt} , a condição necessária para um mínimo da Eq(2.9) é que o gradiente de χ^2 deva ser: $\left(\frac{\partial \chi^2}{\partial \alpha}\right)_{\alpha=\alpha_{opt}} = 0$

Uma expansão de Talor de $y_{ic}(\alpha)$ próxima do conjunto inicial α_0 , permite a aplicação de um processo iterativo. As modificações aplicadas ao parâmetro a cada ciclo para o melhoramento de χ^2 são obtidas resolvendo um sistema linear de equações (equações normais) como mostra a equação abaixo:

$$\mathbf{A} \delta_{\alpha_0} = \mathbf{b} \quad \text{Eq.(2.11)}$$

onde os componentes da matriz A $p \times p$ e o vector \mathbf{b} no algoritmo Gauss-Newton, são dados pelas expressões a seguir:

$$A_{kl} = \sum_i w_i \frac{\partial y_{ci}(\alpha_0)}{\partial \alpha_k} \frac{\partial y_{ci}(\alpha_0)}{\partial \alpha_l} \quad \text{Eq.(2.12)}$$

$$b_k = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ic}) \frac{\partial y_{ci}(\alpha_0)}{\partial \alpha_k} \quad \text{Eq.(2.13)}$$

As modificações dos parâmetros obtidos resolvendo as equações normais são adicionadas aos parâmetros iniciais dando origem a um novo conjunto $\alpha_1 = \alpha_0 + \delta_{\alpha_0}$. Os novos parâmetros são considerados como os iniciais no próximo ciclo e o processo é repetido até que um critério de convergência seja satisfeito. O desvio padrão dos parâmetros ajustados é calculado pela expressão:

$$\sigma(\alpha_k) = \sqrt{A_{kk}^{-1} \chi_v^2} \quad \text{Eq.(2.14)}$$

onde χ_v^2 reduzido é definido como: $\chi_v^2 = \frac{\chi^2}{n-p}$

As quantidades usadas para estimar a concordância entre as observações e o modelo durante o curso do refinamento são as seguintes:

$$\text{Factor do perfil, } R_p = 100 \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - y_{ci}|}{\sum_{i=1}^n y_i} \quad \text{Eq.(2.15)}$$

$$\text{Factor do perfil em peso, } R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i |y_i - y_{ci}|^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad \text{Eq.(2.16)}$$

O programa utilizado para o refinamento foi o *software* de domínio público FULLPROF [6] o Win Plottr para visualização dos difractogramas.

2.2.3. Espectroscopia Raman

O efeito Raman é o fenómeno inelástico de dispersão da luz que permite o estudo de rotações e vibrações moleculares. A análise mediante espectroscopia Raman baseia-se na incidência de um feixe de luz monocromática de frequência ν_0 sobre uma amostra cujas características moleculares se deseja determinar e examinar a luz dispersa por essa amostra. A maior parte da luz dispersa apresenta a mesma frequência que a luz incidente. Porém uma fracção muito pequena apresenta uma mudança de frequência, resultado da interacção da luz com a matéria. A luz que mantém a mesma frequência ν_0 que a luz incidente é conhecida como dispersão Rayleigh e não fornece nenhuma informação sobre a composição da amostra analisada, já a luz dispersa, que apresenta frequências distintas da luz incidente, é a que proporciona informação sobre a composição molecular da amostra e é conhecida como frequência Raman. As novas frequências $+\nu_r$ y $-\nu_r$, são as frequências Raman, características da natureza química e estado físico da amostra e independentes da radiação incidente.

As variações de frequência observadas no fenómeno de dispersão Raman, são equivalentes a variações de energia [7]. Os iões e átomos ligados quimicamente e redes cristalinas estão submetidos a constantes movimentos vibracionais e rotacionais. Estas vibrações realizam-se a frequências bem determinadas em função da massa das espécies

atômicas que intervêm e do comportamento dinâmico das ligações existentes. A cada um dos movimentos vibracionais e rotacionais da molécula lhe corresponderá um valor determinado de energia molecular.

Cada material terá um conjunto de valores ν_r , característicos da sua estrutura poliatômica e da natureza das ligações químicas que a formam.

O espectro Raman recolhe estes fenómenos representando a intensidade óptica dispersa em função do número de onda normalizado ν ao que se produz. O número de onda normalizado é uma grandeza proporcional ao comprimento de onda de onda, que se expressa em cm^{-1}).

$$\nu = 1/\lambda \quad \text{Eq.(2.17)}$$

O espectro Raman é formado por uma banda principal, o Rayleigh e duas séries de bandas secundárias correspondentes às bandas Raman Stokes e anti-Stokes, situadas simetricamente a ambos os lados da banda Rayleigh [8]. O desvio das frequências Raman com relação à frequência incidente, ν_0 , é independente desta última, por isto costuma tomar-se como abcissa para representar os espectros Raman, Assim, no eixo das abcissas na realidade aparecerá a diferença entre a frequência Raman e de excitação do laser, normalizada com relação à velocidade da luz.

A espectroscopia Raman é uma das técnicas analíticas mais utilizadas na investigação da estrutura dos materiais. Na análise da estrutura dos pirocloros, a espectroscopia Raman pode ser muito útil, na avaliação das transformações de fase pirocloro-fluorite com a presença de dopantes [9], na investigação das temperaturas de transição de fase dos pirocloros preparados pelo método de mistura dos óxidos [10], ou preparados por activação mecânica [11] ou ainda o efeito de ordem-desordem em pirocloros induzidos por pressão [12]. A Fig. 2.1 exhibe a evolução do pirocloro $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ preparado pelo método cerâmico, sendo submetido a variação de pressão.

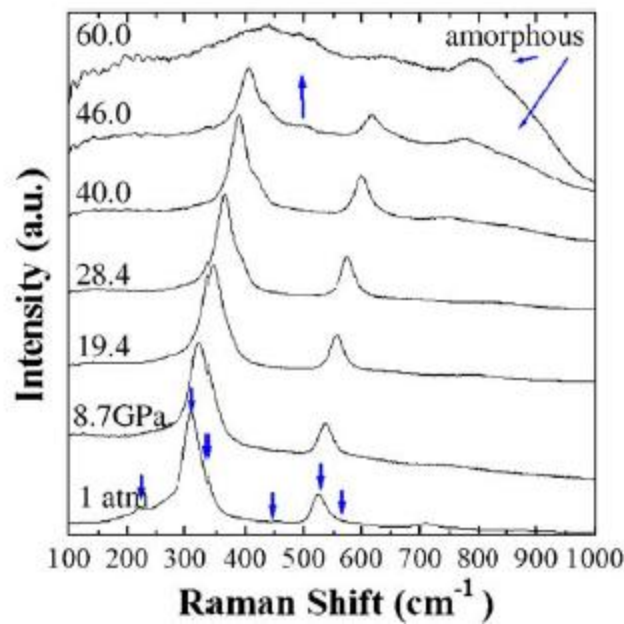


Fig. 2.1 Evolução do espectro Raman do composto $Y_2Ti_2O_7$, a fluorite e a fase amorfa começam a aparecer a 46 GPa e o pirocloro desaparece a 60 GPa. [12]

Entretanto, um dos problemas inerentes a aquisição de qualquer sinal é o ruído presente na medida. No caso da obtenção dos espectros Raman, os ruídos mais habituais podem ser classificados em 5 grupos diferentes [13]: ruído *shot*, ruído gerado pela amostra, ruído gerado pela instrumentação, ruído computacional e ruído gerado pelas fontes externas. Destes grupos o ruído gerado pela amostra inclui emissões ópticas não desejadas e geradas pela própria amostra como no caso da fluorescência, fenómeno que se produz se, ao incidir um fóton sobre uma molécula, este é absorvido e a molécula passa a um estado electrónico excitado de onde permanece umas dezenas de nanosegundos, para saltar a um outro estado excitado porém de menor energia, libertando um fóton de frequência mais baixa que o incidente. Nos espectros Raman a fluorescência costuma apresentar-se como uma suave curvatura da linha de base e pode alcançar uma intensidade que chega a mascarar por completo a intensidade das bandas Raman. Os ruídos gerados por uma amostra incluem também as modificações de intensidade devido à mudança nas amostras, ainda que estas mudanças tendam a ser pequenas. A heterogeneidade da amostra também pode criar ruído e mostrar picos adicionais, conforme observado na análise de pirocloros de composição base $Pr_2Zr_2O_{7\pm\delta}$ e $Gd_2MoTiO_{7\pm\delta}$ [9].

A espectroscopia Raman parece ainda ser um método de caracterização em crescimento para os pirocloros dopados, uma vez que os picos Raman individuais são observados para as vibrações oxigénio-dopante. Esse facto torna-o uma escolha óbvia como método de análise complementar ao Raios-X em trabalhos a realizar futuramente. De facto, o espectro Raman é similar aos padrões de Raios-X para um certo tipo de estruturas (perovskite, pirocloro, fluorite, etc.), apresentando um aspecto típico. Um padrão Raman consiste de um número de linhas de ressonância nas quais a posição (em cm^{-1}) e intensidade relativa dependem da simetria da estrutura do cristal, da natureza das vibrações dos iões e das ligações químicas entre elas. Então o número, a intensidade relativa e as posições das linhas ressonantes (picos) no espectro Raman dão informações sobre a estrutura cristalina da composição sob investigação. Entretanto, a natureza, razões físicas e aparências dos picos no Raios-X e os padrões de Raman são absolutamente diferentes. No primeiro caso, estes picos são os feixes de difracção de Raios-X de uma rede cristalina periódica, no segundo caso, os padrões Raman são formados pela absorção de parte da energia de um laser devido às vibrações de alguns átomos do grupo. Por este motivo, algumas informações estruturais que não podem ser detectadas por um método podem eventualmente ser facilmente revelados pelo outro. Por exemplo, alguma ordem na estrutura cristalina, que é uma razão da mudança de simetria, irá exibir picos da “superestrutura” tanto na difracção de Raios-X como nos padrões de Raman. Entretanto, devido a diferença da natureza física da absorção Raman e a difracção de Raios-X, a intensidade desses picos depende das diferentes propriedades dos iões ordenados. Se estes iões ordenados têm espalhamento de amplitudes similares para difracção de Raios-X, será impossível observar estes picos de superestruturas por este método, porque suas intensidades serão muito fracas. Contrariamente, os iões ordenados podem ter ligações químicas bastante diferentes e por isto as correspondentes reflexões serão visíveis no espectro Raman.

Um outro exemplo está relacionado com iões leves (como o oxigénio). É muito difícil detectar por difracção de Raios-X a diminuição na simetria do cristal devido ao deslocamento dos iões de oxigénio de suas posições de simetria mais altas (a amplitude de espalhamento de Raios-X para o oxigénio é muito pequena) [9]. A redução de simetria resulta na aparência de um número adicional de linhas de ressonância no padrão Raman.

Finalmente, uma terceira vantagem da técnica Raman, em comparação com os métodos de difracção, é a sensibilidade ao ordenamento iónico em faixa curta. No nosso caso específico, a estrutura próxima da fluorite com uma forte desordem entre os catiões A e B (o tamanho dos clusters ordenados é $\sim 300\text{-}200 \text{ \AA}$), não é possível detectar este ordenamento em faixa curta por meio de Raios-X, porém o Raman pode mostrar um pico adicional, ou seja, o espectro do pirocloro difere do da fluorite. E baseado no espectro Raman pode-se identificar se a estrutura cristalina na escala local é pirocloro ou fluorite. Desse modo, as amostras caracterizadas por espectroscopia Raman foram as do sistema $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ sinterizadas a 1600°C para taxa de arrefecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$: Stoich, Yb2.1, Yb2.18 e Yb1.868.

2.3. Análise microestrutural

Uma vez que o desenvolvimento de materiais cerâmicos avançados está fortemente ligado à relação intrínseca entre suas propriedades e microestrutura, as técnicas de análise microestruturais devem ser robustas e confiáveis, isto é, baseadas em microscopia quantitativa suportada por processamento e análise de imagens digitais e estereologia, que tem seu desenvolvimento suportada pela evolução de *hardware* e disponibilidade de *softwares* de processamento e análise.

Neste tópico, serão mostrados os procedimentos de inspecção utilizados para as composições estudadas neste trabalho, que foram avaliadas todas elas de forma quantitativa. Alternou-se o uso de microscópio óptico, MO, e microscópio electrónico de varrimento, SEM, conforme critérios discutidos adiante. Escolheu-se uma abordagem comparativa da utilização dos equipamentos, ponderando suas vantagens e limitações no intuito, também, de estimular a utilização do MO, que muitas vezes é preterido sem uma causa razoável. O contexto da análise restringiu-se aos recursos de equipamento disponíveis no departamento. O microscópio óptico foi um Zeiss Jenaphot 2000, e o microscópio electrónico foi um modelo Hitachi S4100 FEG. Em seguida apresentamos a rotina de processamento e análise de imagens desenvolvida durante o trabalho de tese que compara as medidas dos parâmetros morfológicos a partir das superfícies polidas das superfícies fracturadas dos sistemas cerâmicos, observados em SEM. Na sequência

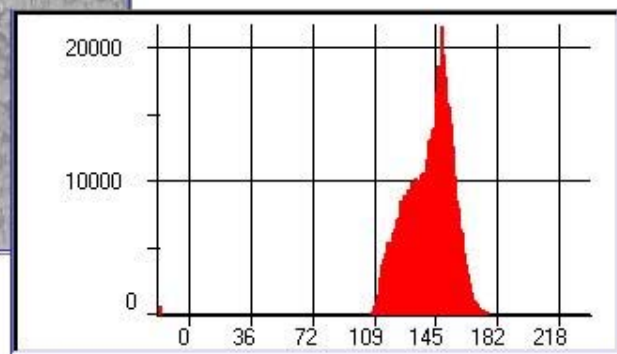
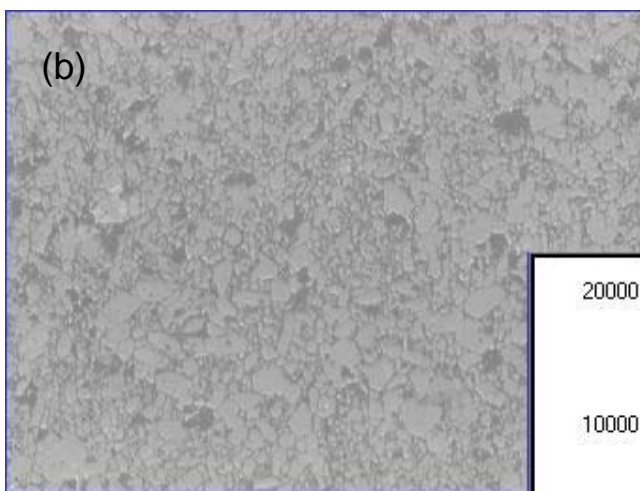
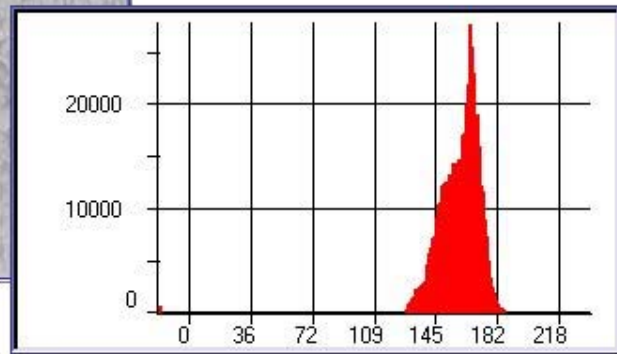
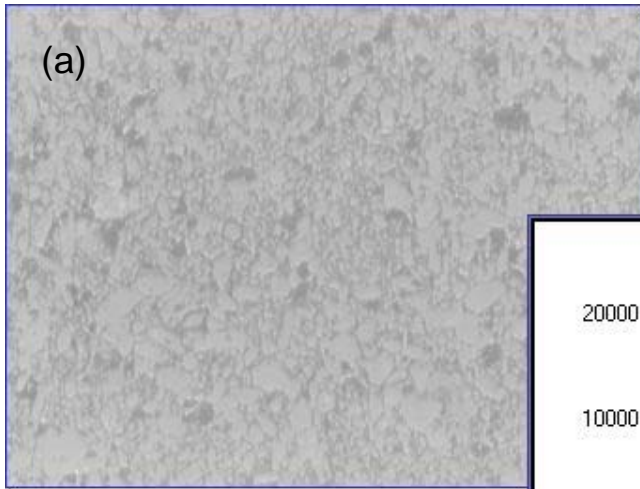
apresentamos a rotina para análise das superfícies polidas observadas em MO e, por último, a comparação estatística entre as duas superfícies observadas em SEM bem como a forma de análise da distribuição dos parâmetros morfológicos dos sistemas cerâmicos.

2.3.1. Microscopia Óptica

A microscopia óptica é tradicionalmente o primeiro método de análise aplicado na inspeção de vários factores microestruturais em materiais cerâmicos tais como, tamanho médio de grão e distribuição de fases. Portanto os parâmetros de ampliação e resolução devem ser bem compreendidos para que o equipamento seja explorado da forma mais útil possível. Os equipamentos convencionais estão limitados na prática a ampliações de 2000X. Por outro lado, em microscopia define-se “resolução” como a menor distância possível entre dois pontos nítidos. A resolução (r) de uma lente objectiva é expressa pela razão entre o comprimento focal e a abertura real da lente multiplicada pelo comprimento de onda da luz incidente (ω). Isto pode ser aproximado para $r = \omega/2NA$, onde NA é a abertura numérica dada pelo produto entre o índice de refração do meio (igual a 1.00 para o ar) e o seno do ângulo de abertura da objectiva. Ao utilizar-se, por exemplo, a luz verde com comprimento de onda de 546 nm, que é indicada para contraste em imagens monocromáticas, e uma lente com NA de 0.60 (como a acromática GF Planachromat HD-DIK de 25X, com ampliação total de 250X) obter-se-á uma resolução de 455nm ou 0,45 μm . Já a objectiva GF Planachromat HD-DIK de 500X com NA de 0.90 apresentará resolução de 303,3 nm ou 0,3 μm . Ao utilizar-se filtro azul, com comprimento de onda de 436 nm estes valores evoluem para respectivamente para 0,36 μm e 0,24 μm . Neste trabalho de tese, os vários sistemas cerâmicos avaliados apresentam diâmetro médio de grão numa faixa que vai de 0,6 μm a 21 μm , portanto vários deles foram inspecionados por microscopia óptica, e o valor de corte foi em torno de 6 μm .

A questão do contraste é muitas vezes também apontada como limitação para o uso do MO, o que parte das vezes pode ser resolvido com uma selecção de técnicas de contraste neste equipamento. A Fig. 2.2 ilustra alguns ensaios de uma microestrutura de alumina comercial submetida a algumas situações e os respectivos histogramas de brilho, lembrando que quanto mais espalhado for o histograma de brilho melhor será o contraste global da imagem. Estes métodos de observação incluíram a observação em campo claro,

a utilização de filtro verde, e DIC Nomarsky, método que melhora a percepções de variação no relevo.



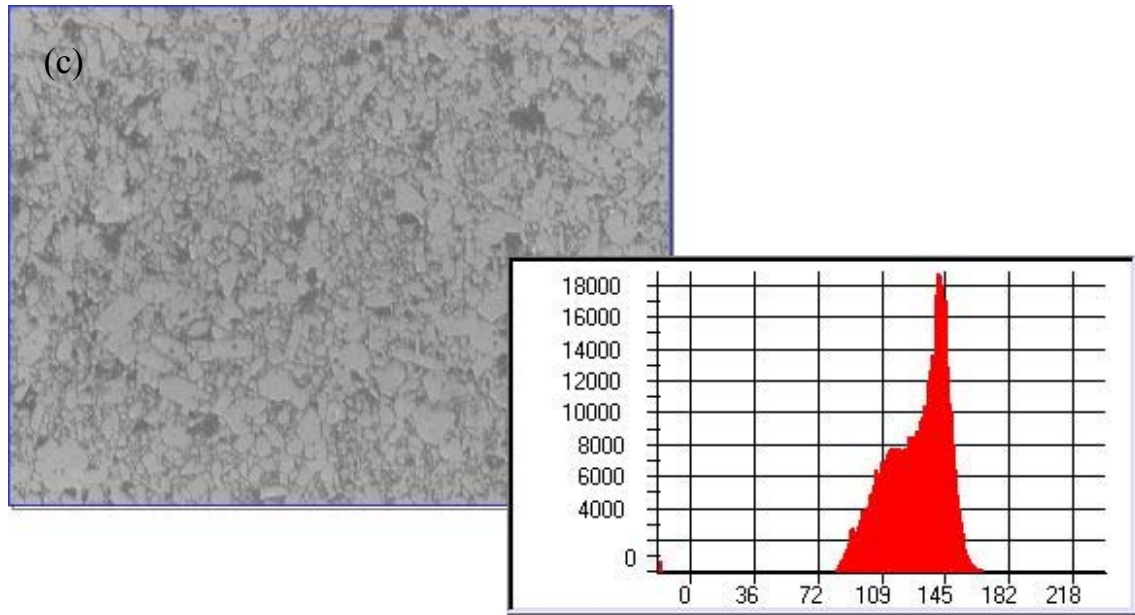


Fig. 2.2 Seleção de técnicas de contraste no microscópio óptico: (a) microestrutura submetida ao campo claro e sem filtros; (b) microestrutura submetida ao campo claro e filtro verde; (c) microestrutura submetida ao DIC Nomarsky e com filtro verde.

2.3.2. Microscopia Electrónica de Varrimento.

Ao se falar em microscopia electrónica de varrimento (SEM), imaginam-se de imediato as vantagens das grandes ampliações, profundidade de campo, boa resolução e contraste topográfico. A “óptica” do SEM, muito resumidamente falando, é composta de um sistema (canhão mais lentes) que produz um feixe electrónico pequeno, *spot*. A ampliação é definida pelo controlo desse *spot*. Os detectores de electrões colectam o sinal que vêm de dois sistemas de lentes (condensadoras magnéticas e objectivas magnéticas) e a imagem é formada à medida que se dá o varrimento.

É inegável que microestruturas de granulometria mais finas somente podem ser inspeccionadas com alguma garantia utilizando SEM, que tem uma ampliação que chega a 500KX. O contraste topográfico, principalmente mediante a utilização de electrões secundários, é outra razão para a utilização deste equipamento (observação de partículas isoladas de outras fases, ou mesmo fronteira de grãos, uma região de maior instabilidade). A profundidade de campo é uma necessidade imperiosa se pretende trabalhar com a caracterização estrutural de superfícies de topografias rugosas, em particular superfícies de fracturas, especialmente quando se quer trabalhar de forma quantitativa: Daí o SEM

ser a escolha mais óbvia. Muito embora existam alguns métodos de reconstruções confocais desenvolvidas para suprimir esta lacuna no microscópio óptico, como a reconstrução confocal cujas limitações estão restritas apenas à capacidade de memória do computador disponível e ao curso máximo de deslocamento vertical da objectiva. Já no SEM, a profundidade de foco depende do diâmetro de abertura do feixe, distância de trabalho, tensão de aceleração e ângulo de abertura do feixe.

O controlo dos parâmetros do SEM também merecem algum comentário, uma vez que uma das tendências mais óbvias do utilizador é regular o brilho e contraste da imagem consoante à composição, mesmo considerando uma mesma ampliação. Lembrando que a equação do brilho β no SEM é directamente proporcional a corrente do feixe e inversamente proporcional ao produto do quadrado do feixe no ponto analisado pelo quadrado do ângulo de convergência ou divergência neste ponto. Portanto ao se alterar o brilho altera-se também a profundidade do campo e a resolução da imagem. Esta questão é ponto de partida também para compararem-se as aberrações das lentes dos dois equipamentos, óptico e electrónico. A distorção geométrica no microscópio óptico será sempre igual, consoante à lente que se use. Já no SEM a aberração total do diâmetro do *spot* é uma contribuição das aberrações esféricas (d_s), cromáticas (d_c), relativa à difracção de abertura do feixe (d_d) e relativa ao diâmetro gaussiano da sonda (d_g); e pode ser racionalizada na equação que contempla os parâmetros de ajuste do microscópio [14]:

$$d_p = \left[\frac{4i_p}{\beta\pi^2\alpha^2} + \left(\frac{1}{2} C_s \right)^2 \alpha^6 + \frac{(0.61\lambda)^2}{\alpha^2} + \left(\frac{\Delta E}{E_0} C_c \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq.(2.18)}$$

onde:

i é a intensidade de corrente num ponto fora do canhão

β é o brilho da imagem

α ângulo de convergência ou divergência neste ponto

C_s é o coeficiente de aberração esférica

λ é o comprimento de onda dos electrões

E_0 é a energia de feixe dos electrões

ΔE é a variação de energia devido ao espalhamento dos electrões que deixam o cátodo.

Portanto mais uma vez, o ajuste nos parâmetros visuais insere algumas distorções que são de difícil controlo. Estas distorções são desprezáveis, se a microscopia é utilizada como método auxiliar, porém, se for ferramenta principal de investigação de algum fenómeno onde é necessário quantificar o erro sistemático inserido pelo uso equipamento, torna-se fundamental o conhecimento dessas relações. Por exemplo, Hein quantificou o erro da medida em função da tensão de aceleração numa rotina desenvolvida para reconstrução tridimensional de superfícies de fractura [15].

2.4. Caracterização eléctrica e electroquímica

A realização de medidas electroquímicas é importante tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico no estudo de materiais condutores. Estas medidas permitem, por exemplo, estudar o regime electrolítico de um condutor iónico, determinando-se a gama de pressão parcial de oxigénio, na qual a condutividade iónica permanece constante e a condutividade electrónica é desprezável. Portanto, este tipo de caracterização é imprescindível para se definir as possíveis aplicações de materiais em dispositivos electroquímicos. Do ponto de vista científico, estas medidas também permitem a identificação dos diferentes tipos de portadores de carga, responsáveis pelo transporte eléctrico no material. As condutividades electrónicas e iónicas variam de maneira diferente com a temperatura e podem depender da composição da atmosfera em equilíbrio com o material. Além de diferenciar eventuais contribuições parciais de diferentes tipos de portadores de carga num material, estas medidas possibilitam também identificar a natureza dos portadores de carga, tais como portadores semicondutores do *tipo-p* ou *tipo-n* [16]. Portanto, a caracterização eléctrica e electroquímica é essencial no estudo de condutores mistos, isto é, materiais que apresentam condução eléctrica electrónica e iónica.

A condutividade eléctrica total σ corresponde à soma das condutividades parciais que são atribuídas a diferentes portadores de carga. A fracção da condutividade total devida ao transporte de um determinado portador de carga é denominada número de transporte t , e a soma de todos os números de transporte é igual a 1. Quando a maior parte

da corrente eléctrica é transportada por electrões ou buracos o material é conhecido como condutor electrónico ($t_e \approx 1$). Quando a concentração e a mobilidade dos defeitos iónicos são suficientemente elevadas para que a corrente iónica tenha valores muito superiores à electrónica tem-se um condutor iónico puro ($t_i \approx 1$). Os condutores mistos são aqueles onde parcelas significativas da condutividade são dadas por portadores iónicos e electrónicos.

Materiais tais como TiO_2 , SnO_2 , ZnO , BaTiO_3 e SrTiO_3 , que podem ser facilmente reduzidos, são geralmente semicondutores do *tipo-n*. Por outro lado, os óxidos que são facilmente oxidados, como os monóxidos dos metais de transição NiO e CoO , apresentam condutividade electrónica do *tipo-p*.

Um exemplo de condutor puramente iónico é o ZrO_2 dopado com Y^{3+} ou Ca^{2+} . A dopagem promove a substituição de iões Zr^{4+} pelo ião com menor valência, e para que o equilíbrio de cargas seja mantido são criadas lacunas do ião oxigénio. Estas lacunas são responsáveis pelo transporte iónico nestes materiais, através de um processo termicamente activado [16,17].

No capítulo anterior foram apresentados os conceitos de mecanismos de condução, associação de defeitos, condutividade e mobilidade. Já os modelos de condução série/paralelo das componentes de interior de grão e fronteira de grão (“*brick layer model*”), modelo de carga espacial, bem como uma nova proposta de interpretação dos espectros de impedância, que ajudarão o estudo do comportamento eléctrico das fronteiras de grão e efeitos microestruturais serão vistos nos próximos tópicos. Os restantes tópicos apresentarão as técnicas utilizadas para caracterização eléctrica e electroquímica.

2.4.1. Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância no estudo das propriedades eléctricas de cerâmicas teve seu início com Bauerle, [18]. A condutividade eléctrica das cerâmicas a base de óxidos depende das características das amostras, tais como: composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume dos poros e tamanho dos grãos. Nesses materiais policristalinos a condutividade total dá-se pela soma das

contribuições intergranulares e intragranulares. Medidas realizadas em corrente contínua fornecem apenas o valor da condutividade total, e não permitem informações separadas do grão, fronteira e interfaces com os eléctrodos. Para superar essas limitações, as medidas de impedância são efectuadas em corrente alternada (*ac*) com sua representação no plano complexo [19].

A técnica de espectroscopia de impedância é normalmente medida nas amostras cerâmicas aplicando um potencial de excitação sinusoidal, geralmente de baixa amplitude. A corrente pode ser analisada como uma soma de funções sinusoidais (série de Fourier). A excitação do sinal é expressa como função do tempo:

$$E_t = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Eq.(2.19)}$$

sendo o potencial E_t função do tempo t , E_0 a amplitude do sinal e ω a frequência radial

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Eq.(2.20)}$$

A correspondente resposta é desfasada. Em um sistema linear, o sinal de resposta, I_t em fase (ϕ) tem uma amplitude diferente, I_0 de acordo com.

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad \text{Eq.(2.21)}$$

e uma expressão análoga à lei de Ohm permite o cálculo da impedância:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad \text{Eq.(2.22)}$$

Nos primórdios dos estudos da impedância, os ensaios eram realizados com o auxílio de um osciloscópio, aplicando um sinal sinusoidal $E(t)$ num dos canais para obter a resposta $I(t)$ em outro, obtendo-se uma figura de forma oval conhecida como “figura de Lissajous”, Fig. 2.3.

Na prática, a espectroscopia de impedâncias é analisada no plano complexo $Z^* = Z' - jZ''$, recorrendo a relação de Euler para converter a função sinusoidal em função exponencial:

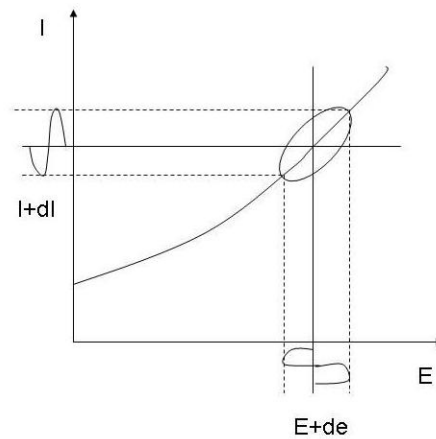


Fig. 2.3 Figura de Lissajous.

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\text{sen}\phi \quad \text{Eq.(2.23)}$$

Conseqüentemente, é possível expressar o potencial, a corrente e a impedância de acordo com as seguintes relações:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad \text{Eq.(2.24)}$$

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad \text{Eq.(2.25)}$$

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos j\phi + j\text{sen}\phi) \quad \text{Eq.(2.26)}$$

2.4.1.1. Montagem experimental para as medidas de impedância

A Fig. 2.4 apresenta um esquema da montagem experimental utilizada. Além do analisador de impedâncias (HP Hewlett Packard modelo 4284A e utilizando “4 fios” de Pt, de modo separar o circuito de aplicação de corrente do circuito de medida de queda de voltagem, eliminando assim a resistência residual introduzida pelo circuito de medida sistema externo), o sistema consiste em: (a) um sensor de oxigênio, responsável pela determinação da pressão parcial de O_2 (P_{O_2}) presente na atmosfera; (b) um forno hermético onde se insere o porta-amostra e as conexões e tubulações estanques em aço inox. O equipamento pode ainda ser utilizado para outras medidas electroquímicas, recorrendo a equipamentos auxiliares, designadamente milivoltímetro e fonte de tensão.

Este sistema permite a obtenção de espectros de impedância e realização de outras medidas eléctricas em função da temperatura e da pressão parcial de oxigénio. Com esta montagem, a temperatura pode ser variada entre a temperatura ambiente e $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e a pressão parcial de oxigénio pode ser variada de forma controlada e continuamente entre a pressão ambiente e 10^{-20} atm.

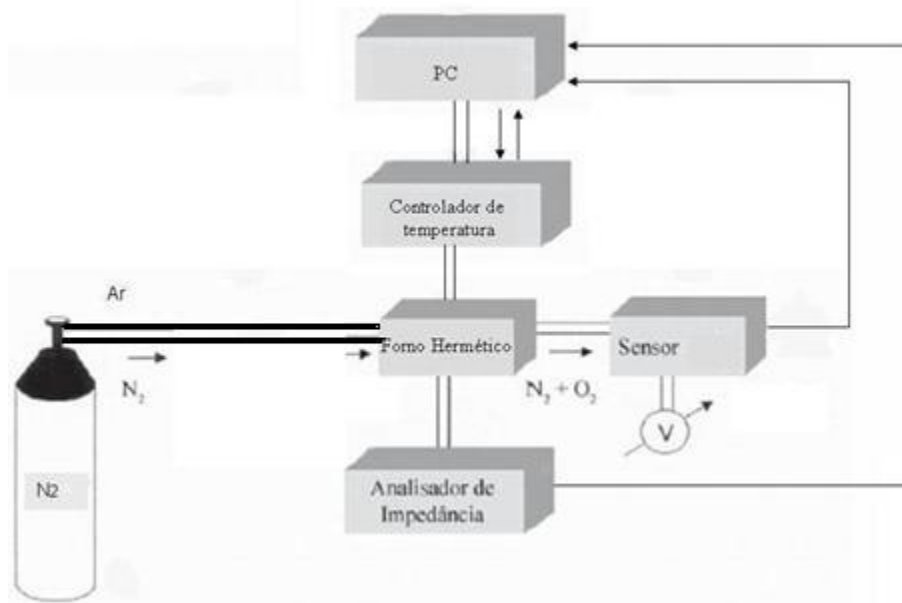


Fig. 2.4 Diagrama esquemático do sistema de medidas: botija de gases (N_2 ou $95\%\text{N}_2+5\%\text{H}_2$), forno de medidas e o analisador de impedância, sensor e milivoltímetro, controlador de temperaturas e computador.

Para fazer as medidas de impedância utilizou-se uma célula como descrita na Fig. 2.5. As pastilhas cilíndricas do material a ser medido devem ser densas e suas dimensões têm cerca de 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Deposita-se sobre as superfícies planas de cada lado dois eléctrodos de platina circulares e simétricos, a fim de manter um bom contacto eléctrico entre o material e os fios de Pt. Os eléctrodos de Pt são pintados sobre a amostra utilizando um meio orgânico que é queimado a 1000°C durante 10 minutos para obter-se uma camada porosa de Pt. Esta pastilha é colocada sobre um suporte de alumina, como se mostra na Fig. 2.5. Para diminuir ao máximo as perdas ohmicas, as conexões eléctricas das células são efectuadas com fios de Pt. O termopar é situado na mesma altura da amostra. Para as medidas de impedância realizadas em ar as amostras foram colocadas no forno em pressão ambiente, aplicando um potencial de 250

mV, numa gama de frequências de 20 a 10^6 Hz e em uma faixa de temperatura de 300 a 1000°C. Os espectros de impedância foram analisados com os *softwares* Boukamp [20] e ISA [21].

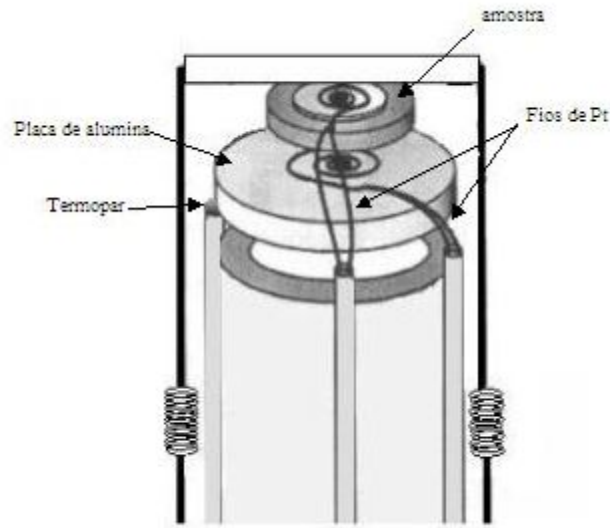


Fig. 2.5 Esquema das diferentes partes da célula de impedância.

2.4.1.2. Análise dos diagramas de impedância

A impedância complexa é constituída por uma parte real e uma parte imaginária, que pode ser representado em coordenadas polares pelo módulo $|Z|$ e a fase φ , ou em coordenadas cartesianas:

$$Z^* = Z' - iZ'' \quad \text{Eq.(2.27)}$$

sendo $Z' = |Z| \cos \varphi$ e $Z'' = |Z| \sin \varphi$

com ângulo de fase:

$$\varphi = \arctg \frac{Z''}{Z'} \quad \text{Eq.(2.28)}$$

e módulo de Z dado por:

$$|Z| = \left[(Z')^2 + (Z'')^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq.(2.29)}$$

Num gráfico de Nyquist a impedância pode ser representada como um vector de comprimento $|Z|$. O ângulo entre este vector e a abscissa é $\varphi = (\arg Z)$ (Fig. 2.6).

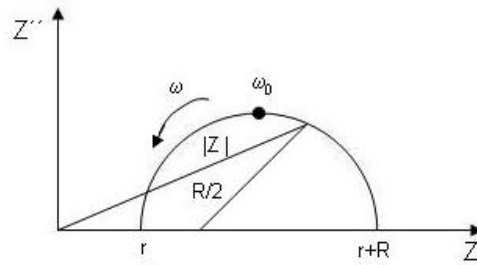


Fig. 2.6 Gráfico de Nyquist mostra o vector de impedância, a frequência angular e o ângulo de fase.

Em materiais policristalinos, as espécies condutoras movem-se pelo interior dos grãos e pelas interfaces destes. A resistência na fronteira do grão é diferente da resistência no volume e têm associadas capacidades também diferentes. Isto faz com que nos espectros de impedância apareçam dois arcos, um associado ao interior de grão ou volume (*bulk*) e outro à fronteira de grão (*grain boundary*). Costumam aparecer também outros processos a muito baixas frequências, relacionados com processos que ocorrem na interface eléctrodo/electrólito, tais como reacções de transferência de carga. Para o caso ideal mostrado na (Fig. 2.7), onde os processos aparecem separados, a resistência de cada uma das contribuições pode ser obtida facilmente a partir da intersecção de cada semicírculo com o eixo real. Pode-se determinar a capacidade C desses processos a partir das frequências dos máximos dos espectros de impedância de acordo com a seguinte relação mostrada pela seguinte equação.

$$f_{\max} = \frac{1}{2\pi RC} \quad \text{Eq.(2.30)}$$

Outra forma de apresentação da impedância é através do gráfico de Bode, onde na abscissa se representa o logaritmo da frequência e na ordenada o valor absoluto da impedância juntamente com o ângulo de fase. A Fig. 2.8 representa o gráfico de Bode

para um semicírculo. Nesta figura pode-se obter a frequência de forma directa, o que não acontece no gráfico de Nyquist.

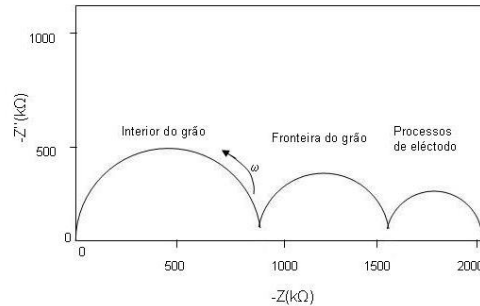


Fig. 2.7 Gráfico de Nyquist para um material com diferentes contribuições de impedância.

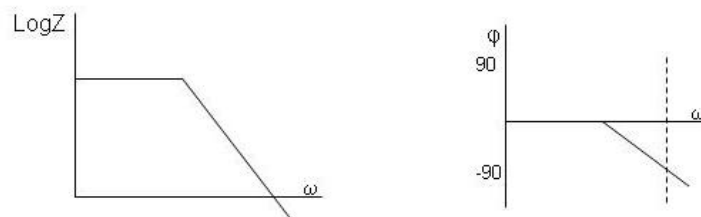


Fig. 2.8 Gráfico de Bode como uma constante de tempo

A principal dificuldade associada às medidas por espectroscopia de impedância é a interpretação de dados obtidos. A resposta *ac* para um determinado sistema em estudo é apresentada em função da frequência e a sua interpretação deve conduzir à decomposição das respostas eléctricas de diferentes contribuições microestruturais. A representação destas propriedades bem como a modelagem dos dados obtidos pode ser realizada por meio de circuitos equivalentes. Estes circuitos devem corresponder a critérios de simplicidade e de consistência com os processos físicos presentes no sistema.

2.4.1.3. Análise dos circuitos eléctricos equivalentes

A Fig. 2.9 apresenta alguns circuitos eléctricos equivalentes simples e seus diagramas de impedância correspondentes.

Os diagramas de impedância geralmente são representados no plano complexo com Z'' em função de Z' . Quando representados em escala linear os dados têm forma de semicírculos ou rectas. Por exemplo, para o circuito da Fig. 2.9 a recta obtida no plano complexo Z^* mostra valores fixos, que nestes casos são iguais a R , e a diminuição de Z'' com o aumento de ω . Contudo, as equações para o circuito RC paralelo, ilustrado na Fig. 2.9b, apresentam um semicírculo no plano Z^* . O semicírculo corta o eixo dos reais em R e o ponto máximo da parte imaginária é dado pela relação $\omega RC=1$. No circuito da Fig. 2.9c os elementos R e C_1 representam um semicírculo e a capacitância C_2 , uma recta. Os valores de R são obtidos com os interceptos dos semicírculos e da recta com o eixo dos reais.

O facto de cada ponto do semicírculo ou da recta corresponderem a uma determinada frequência mostra ser de grande importância trabalhar com uma vasta gama de frequências. Quando as medidas são realizadas em uma única frequência não é possível determinar a resposta de um material ou deduzir o seu circuito eléctrico equivalente. No diagrama de impedância a Fig. 2.9c ilustra a baixa frequência no plano complexo Z^* , indicando uma presença de uma capacitância em série, característica do electrodo bloqueante.

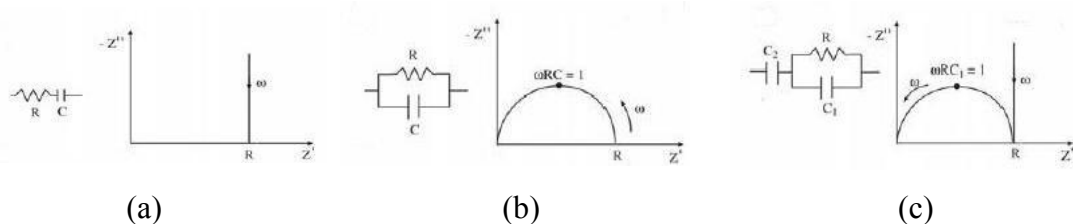


Fig. 2.9 Diagrama de impedância para circuitos RC: (a) em série, (b) em paralelo, (c) em paralelo associada a uma capacitância.

Os elementos constituintes de um circuito, como resistores e capacitores podem ser ordenados em série ou em paralelo de acordo com a ocorrência dos fenómenos físicos

nos sistema. Para um circuito em série a impedância total é representada pela soma das impedâncias individuais dos elementos constitutivos:

$$Z^*_T = Z^*_1 + Z^*_2 + \dots \quad \text{Eq.(2.31)}$$

Neste caso a impedância total do circuito representado pela Fig. 2.10a é escrito da seguinte forma:

$$Z^* = R + \frac{1}{j\omega C} \quad \text{Eq.(2.32)}$$

Para o circuito RC em paralelo (Fig. 2.9b) a soma dos elementos constitutivos pode ser escrito conforme a seguinte equação:

$$Z^* = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - R \frac{j\omega RC}{1+(\omega RC)^2} \quad \text{Eq.(2.33)}$$

com as correspondentes partes real e imaginária:

$$Z' = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} \quad Z'' = \frac{\omega RC}{1+(\omega RC)^2} \quad \text{Eq.(2.34)}$$

A utilização de circuitos equivalentes compostos por componentes ideais, nem sempre descreve adequadamente um dado sistema físico, designadamente, porque os diagramas de Nyquist mostram arcos abatidos em vez de semicírculos ideais. Muito sistemas são descritos mais correctamente quando se inclui no sistema equivalente um elemento de fase constante (denominado em inglês por CPE) [22] onde a admitância é escrita da seguinte forma:

$$Y^*_{EFC} = Y_o (j\omega)^n \quad \text{Eq.(2.35)}$$

sendo Y_o uma constante independente da frequência e n um coeficiente com valores entre zero e um.

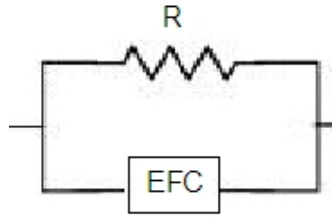


Fig. 2.10 Circuito eléctrico com um resistor R e EFC em paralelo. (adaptado de MacDonald,)[22].

Para este circuito a impedância pode ser escrita por:

$$Z^* = \frac{R}{1 + RY_0(j\omega)^n} \quad \text{Eq.(2.36)}$$

Quando $n=0$ o (EFC) representa uma resistência ideal e quando $n=1$, uma capacitância ideal ($C=Y_0$). Quando $n=0.5$, (EFC) representa um elemento de Warburg, e esta relação é escrita como:

$$Z_{\omega}^* = B(j\omega)^{-0.5} \quad \text{Eq.(2.37)}$$

onde B é representado por um parâmetro que depende dos coeficientes de difusão dos iões envolvidos. Esta relação representa uma reacção de eléctrodo controlada pelo transporte de matéria [23].

Partindo-se da definição da Eq.2.35 para a admitância de EFC, a expressão de Cole e Cole [24] para ϵ pode ser escrita pela equação:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_S - \epsilon_{\infty}}{[1 + (j\omega\tau_0)^{1-\gamma}]} \quad \text{Eq.(2.38)}$$

onde ϵ_S e ϵ_{∞} correspondem aos valores limites da constante dielétrica à baixa e alta frequência, respectivamente, e γ é o parâmetro que descreve a largura da distribuição dos tempos de relaxação no domínio da frequência. Esta relação é uma modificação a expressão de Debye para a constante dielétrica complexa ϵ , admitindo-se uma distribuição de tempos de relaxação.

2.4.1.4. Cálculo da constante dielétrica

A partir dos parâmetros da resistência (R) e frequência de relaxação (f_0) pode-se calcular a constante dielétrica através das seguintes equações.

$$RC = \tau = \frac{1}{\omega_0} \quad \text{Eq.(2.39)}$$

$$\omega_0 = 2\pi f_0 \quad \text{Eq.(2.40)}$$

em que ω_0 é a frequência de relaxação angular. Substituindo a Eq.2.40 na Eq.2.39, teremos:

$$RC = \frac{1}{2\pi f_0} \quad \text{Eq.(2.41)}$$

A capacitância de uma dada amostra é descrita como:

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A}{L} \quad \text{Eq.(2.42)}$$

onde, ε_0 e ε_r representam permissividade no vácuo e permissividade relativa ou constante dielétrica do material, respectivamente. Substituindo a Eq.41 na Eq.2.42 obtemos:

$$\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{L} = \frac{1}{2\pi f_0 R} \quad \text{Eq.(2.43)}$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r = \frac{L}{2\pi f_0 R A} \quad \text{Eq.(2.44)}$$

Valores de capacitância e suas possíveis interpretações são mostrados na Tabela 2.4. Pequenos valores de capacitância (10^{-12} F.cm⁻¹) são associados às grande fracções volumétricas, “bulk” do material, e capacitâncias maiores (10^{-9} a 10^{-6} F.cm⁻¹) são associadas a pequenas fracções volumétricas ou com a resposta do “bulk” de materiais ferroelétricos com elevados valores de permissividade. Valores destas ordens de grandeza permitem uma correlação entre as propriedades eléctricas observadas e as várias regiões dentro de um sistema eléctrodo-material.

Deve-se salientar que este método proporciona uma medida da condutividade total, e não discrimina entre os valores da condutividade iónica e electrónica num condutor misto. Por outro lado, os materiais em estudo, provavelmente apresentam

predominantemente condução iónica em ar e somente com a mudança de atmosfera a contribuição electrónica pode ser relevante. Portanto, em medidas de espectroscopia realizadas em ar, vamos considerar que a condutividade total correspondente a condutividade iónica. Entretanto quando as medidas são realizadas a reduzidas pressões parciais de oxigénio as duas contribuições, electrónica e iónica devem ser consideradas, logo estas medidas experimentais devem ser combinadas com as obtidas a partir de outros tipos de técnicas para obter ambas as contribuições, por exemplo, a utilização de eléctrodo bloqueadores (*Ion Blocking*).

Tabela 2.4 Valores de capacitância e suas possíveis interpretações. [25]

Capacitância ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Fenómenos Responsáveis
10^{-12}	Volume
10^{-11}	Segunda fase
$10^{-11} \sim 10^{-8}$	Fronteira de grão
$10^{-10} \sim 10^{-9}$	Bulk ferroelétrico próximo à temperatura de Curie
$10^{-9} \sim 10^{-7}$	Camada da superfície
$10^{-7} \sim 10^{-5}$	Interface amostra eléctrodo
10^{-4}	Reações eletroquímicas

2.4.1.5. Modelos de associação série/paralelo das componentes de interior de grão e fronteira de grão (“brick layer model”)

A espectroscopia de impedância é uma importante ferramenta para investigar as propriedades eléctricas parcialmente bloqueadoras das fronteiras de grãos nos materiais cerâmicos policristalinos, através da adaptação de uma associação de circuitos em série do volume, da fronteira resistiva, e interface de eléctrodos. A fim de analisar e interpretar o espectro um modelo de “brick layer” é usualmente aplicado assumindo que os grãos têm morfologia cúbica, e tamanho médio de grão d_v , fronteira de grãos lateralmente homogénea e propriedades idênticas para todas as fronteiras de grão distribuídas no espaço, sendo que a resistividade nesta fase é muito maior que no interior do grão (Fig. 2.11).

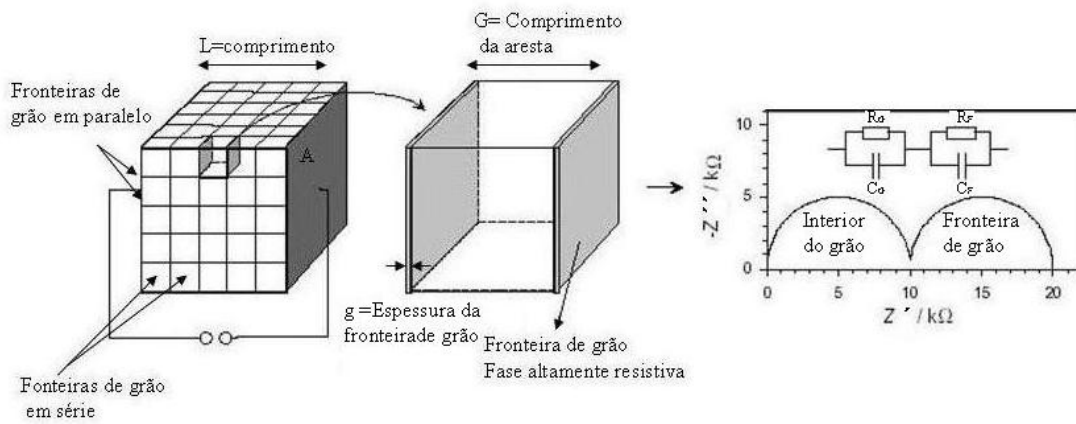


Fig. 2.11 Modelo do material cerâmico utilizando a aproximação de *brick layer* (esquerda e centro) e a respectiva representação do circuito equivalente

A fronteira tem geralmente condutividade até ordens de grandeza inferior ao interior do grão. A alta resistividade da fronteira é normalmente associada a pequenas impurezas (SiO_2 ou segregações de fases) que se concentram ao redor do mesmo [26]. Desse modo a condutividade total de um material é dada pela seguinte equação:

$$\sigma_t = \frac{L}{(R_v + R_f) \cdot A} \quad \text{Eq.(2.45)}$$

onde R_v e R_f são a resistência do volume e da fronteira, respectivamente, que podem ser separadas a partir da espectroscopia de impedância e A é a área do eléctrodo. A condutividade no interior do grão pode ser obtida conforme se segue.

$$\sigma_v = \frac{d_v \cdot N}{R_v \cdot A} \quad \text{Eq.(2.46)}$$

onde d_v é o comprimento da aresta do cubo que representa o tamanho de grão médio do grão e N é o número de grãos através do material pelo qual passa a corrente eléctrica. Tendo em conta que a espessura da fronteira de grão, δ_f , é geralmente muito menor do que o grão; $d_v \gg \delta_f$ pode-se afirmar que a espessura do material é principalmente determinada pelos grãos de acordo com:

$$L \cong N \cdot d_v \quad \text{Eq.(2.47)}$$

Portanto a condutividade no interior do grão poderá ser escrita de acordo com a equação abaixo.

$$\sigma_v = \frac{L}{R_v \cdot A} \quad \text{Eq.(2.48)}$$

A condutividade da fronteira de grão será proporcional ao número dessas fronteiras através do material e inversamente proporcional a sua resistência, da seguinte forma:

$$\sigma_{fg} = \frac{\delta_{fg} \cdot N}{R_v \cdot A} \cong \frac{L}{R_{fg} \cdot A} \cdot \frac{\delta_{fg}}{d_v} \quad \text{Eq.(2.49)}$$

A equação acima indica que a condutividade da fronteira depende não apenas da resistência medida e das dimensões da amostra, mas também dos factores microestruturais. O tamanho de grão do material condiciona a resistência da fronteira, de modo a que a resistência da fronteira aumentará com a diminuição do tamanho de grãos (mais barreiras). Portanto a comparação entre as resistências de amostras diferentes não é um bom indicativo para análise da condutividade da fronteira de grão, pois a variação na resistência pode ser devido à variação na microestrutura, e não realmente devido a mudanças na condutividade.

Cabe aqui enfatizar novamente que os desvios das condições mencionadas acima; morfologia dos grãos, contactos imperfeitos entre os grãos e anisotropia nas propriedades de fronteira consistem em limitações na aplicação do modelo em materiais cerâmicos reais. Fleig *et. al.* [27] consideraram estes desvios estimando o campo de validade do modelo, e concluiu que uma anisotropia distribuição de tamanho de grãos constituiria um sério problema na consideração do modelo, de onde se tira que a aplicação de métodos quantitativos na microscopia se mostra mais uma vez necessária.

A investigação da espessura da fronteira consiste outra questão complexa, podendo-se esbarrar ao utilizar a Eq. 2.49 para se obterem os valores de condutividade, por vários motivos; haveria que empregar-se técnicas microscópicas sofisticadas para encontrar um valor médio de espessura, uma vez que as fronteiras costumam ser da ordem de alguns nanómetros [28], junte-se a isto o facto das próprias técnicas ceramográficas convencionais poderem modificar as características da microestrutura, entre elas a espessura da fronteira [30].

Portanto, uma maneira alternativa de obter a condutividade da fronteira de grão é a partir da resistência e capacidades do interior e fronteira de grão.

A frequência de relaxação e a capacidade da fronteira de grão podem ser escritas conforme as equações abaixo.

$$f_{fg} = \frac{1}{2\pi R_{fg} C_{fg}} \quad \text{Eq.(2.50)}$$

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_{fg} \frac{A}{N \cdot \delta_{fg}} = \varepsilon_0 \varepsilon_{fg} \frac{A \cdot d_v}{\delta_{fg} \cdot L} \quad \text{Eq.(2.51)}$$

e ao combinar as duas equações acima e a Eq. 2.49, chega-se a seguinte relação para a condutividade do limite de grão:

$$\sigma_{fg} = 2\pi f_{fg} \varepsilon_{fg} \varepsilon_0 \quad \text{Eq.(2.52)}$$

onde ε_f pode ser obtido como indicado na Eq.2.44.

É interessante observar que os factores microestruturais, d_v e δ_{fg} e os factores geométricos exercem efeitos opostos sobre a capacitância e resistência dos grãos, já a frequência de relaxação do processo será independente desses factores, uma vez que esta é uma característica de cada material a uma dada temperatura. Isso faz dessa maneira alternativa de estimar a condutividade da fronteira uma ferramenta poderosa, uma vez que, considera factores unicamente dependentes do processo de condução [29].

A espessura da fronteira de grão também pode ser estimada combinando as Eq.2.42 e Eq.2.51:

$$\delta_f = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_v}{C_{fg}} \cdot \frac{d_v \cdot A}{L} = \frac{C_v}{C_{fg}} \cdot d_v \quad \text{Eq.(2.53)}$$

Alguns investigadores sugeriram que a baixa condutividade da fronteira de grãos não é tanto devido a impurezas, mas a uma camada de depleção (camada pobre em oxigénio) das lacunas de oxigénio nessa zona responsável pelo aumento da resistividade [30,31]. Na verdade essas ideias deram lugar a vários modelos em que o modelo de carga espacial define uma região extremamente rica em defeitos (electrónicos e lacunas de oxigénio). A presença destes defeitos altera significativamente a energia da banda proibida. Em consequência o contorno de grãos possuirá um nível de Fermi diferente do exibido pelos grãos e, portanto uma densidade de estados electrónicos diferente dos grãos.

2.4.2. Condutividade em função de P_{O_2}

Para determinação da condutividade das amostras em função da pressão parcial de oxigénio foi utilizada o mesmo dispositivo descrito anteriormente, tendo-se reduzido a atmosfera do interior do forno, pela passagem de um de $\text{N}_2+5\%\text{H}_2$ de 150 mL/min, tendo-se utilizado um medidor de caudal constituído por um controlador Bronkhorst HI-TEC, modelo E-5513-FA, associado a um fluxímetro da mesma marca, modelo F-201C-FA-22-V, com caudal máximo de 250 mL/min (N_2). Os espectros de impedâncias foram obtidos durante a re-oxidação da atmosfera, que ocorre após a interrupção do fluxo gasoso, por efeito da permeabilidade dos constituintes do forno (permeabilidade electroquímica dos electrólitos, mas também de eventuais falhas de vedação). As diferenças de pressões parciais de oxigénio a que a amostra é submetida são medidas com um sensor potenciométrico de zircónia estabilizada com ítria (YSZ) de acordo com a lei de Nernst:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{ref}}}\right) \quad \text{Eq. (2.54)}$$

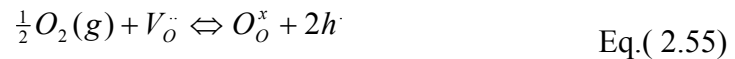
onde E é a diferença de potencial medida em Volt; T a temperatura absoluta do sensor; P_{ref} é a pressão parcial de oxigénio na atmosfera de referência ($P_{\text{ref}} = 0,21 \text{ atm}$); P_{O_2} é a pressão parcial de oxigénio a ser determinada na atmosfera de medida; R é a constante dos gases perfeitos (8,3145 J/g.mol.K) e F é a constante de Faraday. Portanto, através desta lei, conhecendo-se T e P_{ref} e o E, pode-se determinar a pressão parcial de oxigénio do interior do forno de medidas

Quando se estudam condutores iónicos ou mistos é fundamental identificar os defeitos cristalinos em função da temperatura e da pressão parcial de oxigénio. Para tanto deve-se entender a dependência desses parâmetros com a condutividade para saber quais os defeitos dominam sob certas condições. Será utilizada a notação de Kröger-Vink, para escrever as equações nas diversas condições.

Um material que apresente condutividade maioritariamente iónica em uma ampla faixa de pressões parciais de oxigénio não mostrará variação da condutividade com esta variação, caso contrário, pode existir uma importante contribuição do tipo n ou tipo p, dependendo dos portadores de carga electrónicos. Quando a contribuição electrónica é pequena comparada com a iónica, é necessário o uso de outras técnicas para determinar os

números de transporte. Dependendo da pressão parcial de oxigénio tem-se três regiões onde o material tem é predominantemente iónico ou electrónico:

Às pressões parciais de oxigénio elevadas, o oxigénio pode incorporar-se a rede e ocupar as lacunas de oxigénio. Isso faz com que produzam-se lacunas de oxigénio conforme a seguinte reacção:



Sendo a constante de equilíbrio da reacção:

$$K_{ox} = \frac{p^2 \cdot [O_O^x]}{[V_{\dot{O}}] \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Eq.(2.56)}$$

E de onde se deriva que a concentração de buracos no material, $[h]=p$, varia com a pressão parcial de oxigénio tem a seguinte forma:

$$p \propto P_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad \text{Eq.(2.57)}$$

Da mesma forma a pressões reduzidas de O_2 os iões de oxigénio podem abandonar sua posição da rede, criando-se electrões na banda de valência e lacunas de oxigénio para compensar a carga, de acordo com a seguinte equação de redução:



E neste caso a constante de equilíbrio da reacção é mostrada na seguinte equação:

$$K_R = \frac{[V_{\dot{O}}] \cdot n^2 \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{[O_O^x]} = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = e^{\frac{\Delta S_R}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H_R}{RT}} \quad \text{Eq.(2.59)}$$

onde $n=[e']$ é a concentração de electrões livres.

Ao considerar-se a incorporação de um dopante catiónico N^{n+1} com estado de oxidação uma unidade maior que o catião M^n o qual substitui, N_M^x , em um cristal de forma MO . Para que se conserve a neutralidade do cristal devem-se criar lacunas extrínsecas, de modo que a nova estequiometria do óxido se pode agora escrever como: $M_{1-x}N_xO_{1-x/2-\delta}$, onde δ é a perda de estequiometria de O_2 do material com a temperatura em condições redutoras.

A concentração de lacunas em condições reductoras, viria, portanto, dada pela soma de lacunas extrínsecas introduzidas pelo dopante N e pela perda de oxigénio na rede δ . Desse modo a concentração de lacunas no material é dado pela equação abaixo.

$$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \frac{x}{2} + \delta \quad \text{Eq.(2.60)}$$

Por outro lado a concentração de electrões que se criam pela perda de oxigénio estará relacionada com a perda de estequiometria, δ , pela equação abaixo:

$$n = 2\delta \quad \text{Eq.(2.61)}$$

E substituindo as Eq.2.61 e Eq.2.60 na Eq.2.59 chega-se a seguinte solução geral mostrada a seguir:

$$K_R = \frac{(\frac{x}{2} + \delta) \cdot (2\delta)^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{O_{\text{O}}^x} \quad \text{Eq.(2.62)}$$

No caso particular da lacunas extrínsecas seja muito maior do que a perda da estequiometria de oxigénio ($x/2 \gg \delta$) de acordo com a equação abaixo:

$$K_R = \frac{(x/2) \cdot (2\delta)^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{[O_{\text{O}}^x]} \rightarrow \delta \propto P_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad \text{Eq.(2.63)}$$

E em caso contrário de que a perda da estequiometria seja maior que a concentração das lacunas extrínsecas ($x/2 \ll \delta$), a equação fica:

$$K_R \frac{4\delta^3 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{[O_{\text{O}}^x]} \rightarrow \delta \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad \text{Eq.(2.64)}$$

Das relações anteriores deriva-se que a condutividade electrónica varia com de comportamento com o P_{O_2} . Em condições ligeiramente reductoras, a concentração de lacunas extrínsecas são dominantes e portanto a condutividade electrónica varia de forma $P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ e em condições muito reductoras, quando a perda de estequiometria de oxigénio, δ , é muito grande a condutividade electrónica varia de maneira proporcional a $P_{\text{O}_2}^{-1/6}$.

Se a condutividade iónica é somente função da concentração de lacunas existentes no material, esta deveria estar fixada pela concentração de lacunas extrínsecas,

introduzida pelos dopantes catiónicos. Portanto a condutividade iónica pode-se supor constante em uma ampla faixa de pressões parciais de oxigénio.

O estudo da condutividade com a pressão parcial de oxigénio, permite determinar as regiões em que o material apresenta uma condutividade predominantemente iónica ou electrónica. Tendo em conta que a contribuição tipo-*p* e tipo-*n* da condutividade são proporcionais a $(P_{O_2})^{\pm 1/n}$ ($n=1/6$ ou $-1/4$), a condutividade electrónica pode-se escrever como mostra a equação abaixo:

$$\sigma_e = \sigma_p + \sigma_n = \sigma_p^O P_{O_2}^{1/n} + \sigma_n^O P_{O_2}^{-1/n} \quad \text{Eq.(2.65)}$$

E supondo que a condutividade iónica é independente da P_{O_2} , a condutividade total pode-se escrever como mostra a seguinte equação.

$$\sigma_t = \sigma_O + \sigma_e = \sigma_O + \sigma_p^O \cdot (P_{O_2})^{1/n} + \sigma_n^O \cdot (P_{O_2})^{-1/n} \quad \text{Eq.(2.66)}$$

Sendo σ_O a condutividade iónica, σ_p^O e σ_n^O a condutividade electrónica *tipo-p* e *tipo-n*, respectivamente, à pressão parcial de oxigénio de referência de 1 atm.

As diferentes contribuições da condutividade para um condutor misto apresentam-se na Fig.2.12.

Conforme pode-se observar, a condutividade *tipo-n* é predominante a reduzidas pressões parciais de oxigénio, enquanto que a *tipo-p* prevalece a altas pressões de oxigénio. Na região intermediária de P_{O_2} a condutividade é principalmente iónica, sendo a contribuição electrónica é minoritária.

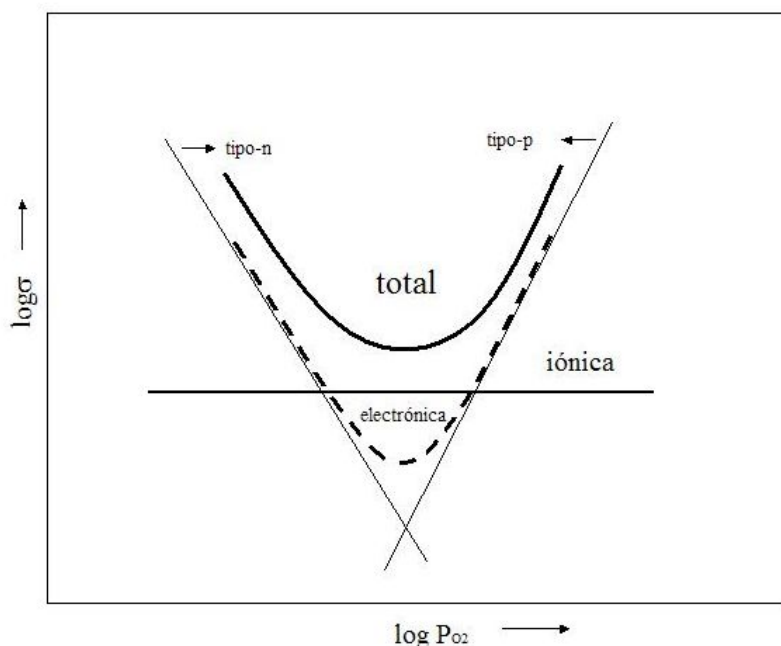


Fig.2.12 Dependências da condutividade total e as diferentes contribuições iónica/electrónica para um condutor misto.

2.4.2.1. Determinação da condutividade parcial electrónica por medidas de polarização HW

Conforme foi visto, para óxidos condutores predominantemente iónicos, a condutividade total em função da actividade do oxigénio permanece constante em estudos de impedância *ac*. Porém, quando se submete os materiais a atmosferas redutoras ocorre a perda da sua estequiometria proporcionando-se a redução dos catiões que leva a criação da condutividade electrónica *tipo-n*, devido a presença das duas espécies reduzidas e não reduzidas.

A polarização HW (ion blocking) é o um método que permite medir a contribuição das espécies electrónicas (buracos e electrões) para a condutividade total, removendo, para isso, a contribuição da componente iónica, por bloqueio do acesso de oxigénio num dos eléctrodos (eléctrodo bloqueador) a uma actividade fixa de espécies móveis. Essa informação é muito importante para poder encontrar as limitações existentes nos materiais que serão utilizados como electrólitos, bem como os benefícios que esses materiais podem ter ao serem empregados como ânodos, devido a sua capacidade como condutores mistos.

2.4.2.2. Montagem experimental e processos de medidas

A Fig.2.13 mostra o esquema experimental empregado para as medidas de *Ion Blocking*. Sobre um disco de amostra densa sobre as quais são aplicados dois eléctrodos de platina que ao serem queimados tornam-se porosos, é aplicada uma voltagem de sinal contínuo, utilizando uma resistência auxiliar em série entre a fonte e a célula, que permitirá conhecer a corrente que circula pela amostra. A aplicação da voltagem é feita por meio de um par de fios de Pt colado às duas faces da amostra, enquanto que a leitura do potencial na amostra é feita por meio do outro par de fios coladas igualmente nas duas faces da amostra. Uma vez que os iões são bloqueados quando o eléctrodo interior sofre a polarização catódica, apenas corrente electrónica (e^- e h^+) passam sob condições de estado estacionário. É essencial que nenhum produto de reacção intermediária seja formado o que bloquearia a corrente electrónica. Assim, estabelece-se um equilíbrio electroquímico entre o potencial aplicado e o gradiente de potencial químico entre as duas faces da amostra. Além disso é essencial que o nosso material seja quimicamente estável com o disco bloqueador, a alumina e ao vidro cerâmico de alta temperatura empregados para as medidas.

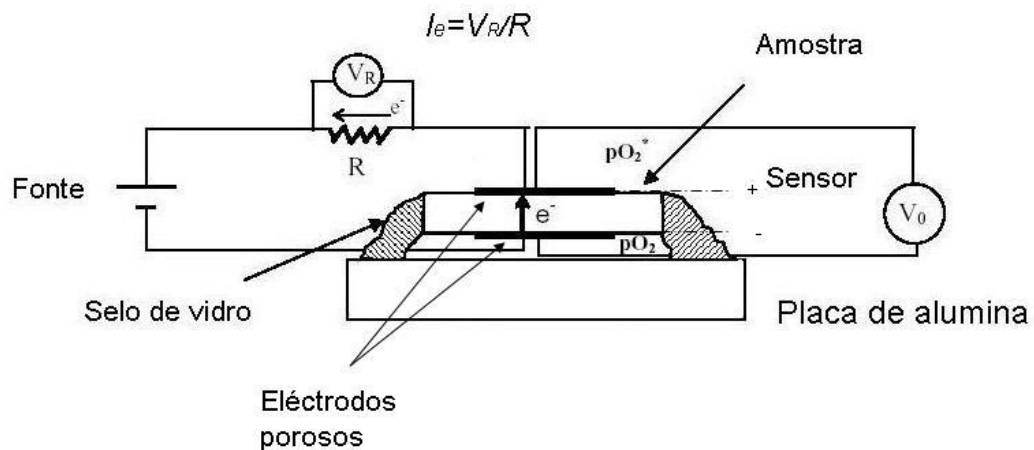


Fig.2.13 Desenho esquemático da célula usada para medidas da condutividade electrónica em condições redutoras pelo método íon-blocking.

A corrente em estado estacionário pode ser analisada utilizando a equação de Hebb-Wagner.[32]. Esta equação relaciona a corrente electrónica com a condutividade do tipo $-p$ e tipo $-n$, o potencial de polarização E , e a temperatura.

$$I = \frac{ART}{LF} \{ \sigma_h (1 - \exp[\frac{-EF}{RT}]) + \sigma_e (\exp[\frac{EF}{RT}] - 1) \} \quad \text{Eq.(2.67)}$$

onde I , E , σ_e , σ_h , A , L , R , T e F são a corrente eléctrica, a voltagem aplicada, condutividade de electrão e do buraco, área de interface eléctrodo-electrólito, espessura da amostra, constante dos gases, temperatura e constante de Faraday, respectivamente. A voltagem aplicada irá gerar uma diferença na concentração de portadores de carga electrónica uma vez que o gradiente do potencial electrostático será gerado. Nesse caso par um condutor predominantemente iónico empregando um eléctrodo bloqueador de iões onde apenas os transportadores de carga electrónicos irão contribuir para o estado estacionário da corrente. O primeiro termo entre colchetes aproxima-se de um patamar causado pela condutividade dos buracos e o segundo termo causa um aumento exponencial na corrente devido ao excesso de electrões. A muito baixo potencial, $E \ll RT/F$ a expressão fica como mostrada na seguinte equação.

$$\exp[\frac{\pm EF}{RT}] = 1 \pm \frac{EF}{RT} \quad \text{Eq.(2.68)}$$

De acordo com a Eq.2.67, tem-se.

$$I = \frac{A}{L} \sigma_h E \quad \text{Eq.(2.69)}$$

Esta é a lei de Ohm, que pode ser empregada para determinar o excesso da condutividade electrónica [33]. A célula da Fig.2.13 pode também prover informações sobre o coeficiente de difusão químico usando o atraso na corrente eléctrica sobre a variação da voltagem aplicada.

$$\tau = \frac{L^2}{D} \quad \text{Eq.(2.70)}$$

onde τ , L e D são o tempo de equilíbrio, o diâmetro da amostra e o coeficiente de difusão química, respectivamente. Uma vez que a taxa determinante do processo é a difusão de

electrões, a difusão química corresponde ao coeficiente de difusão do nosso material. Hebb-Wagner supõe que a concentração de electrões e buracos variam com $(P_{O_2})^{\pm n}$ com $n=1/4$ e uma possível variação deste expoente não é contemplada nessa aproximação.

2.4.3. Determinação do número de transporte iónico por medidas de força electromotriz (método de Gorelov)

A determinação dos processos de transporte em volume ou nas interfaces dos materiais condutores de ião oxigénio ou condutores mistos, candidato às diversas aplicações electroquímicas, é a chave para escolha da aplicação destes materiais. Isto faz com que seja necessário a utilização de técnicas que forneçam com exactidão o número de transporte iónico e electrónico em condições específicas para cada aplicação.

Um método para se estimar contribuição da condutividade electrónica é a utilização da medida da força-electromotriz. O método clássico baseia-se na medida da voltagem em circuito aberto de um electrólito com um circuito aberto com dois eléctrodos reversíveis é submetido a um gradiente de potencial químico. No caso de um electrólito com resistência de polarização desprezável, a força-electromotriz (V) é determinada pela equação de Wagner [34].

$$V = \frac{RT}{4F} \int_{p_1}^{p_2} \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} d \ln p(O_2) \quad \text{Eq. (2.71)}$$

onde σ_i e σ_e são as condutividades parciais iónicas e electrónicas, $p(O_2)$ é a pressão parcial de oxigénio e p_1 e p_2 são os valores de $p(O_2)$ nos eléctrodos. O número de transporte iónico t_i , numa dada pressão parcial de oxigénio pode ser obtido pela razão da f.e.m. observada e V_o (que é a voltagem gerada pela diferença de potencial electroquímico na célula, (calculado pela lei de Nernst, conforme a Eq.1.1) :

$$t_i = \frac{V}{V_o} \quad \text{Eq.(2.72)}$$

Os resultados experimentais destes métodos são frequentemente afectados por processos interfaciais entre os electrólitos e os eléctrodos metálicos. No caso da determinação do número de transferência pelo método clássico da força-electromotriz (f.e.m.) a resistência de polarização não negligenciável dos eléctrodos representa o problema mais sério destes erros, especialmente a temperaturas reduzidas, no caso das

reações entre eléctrodos e o electrólito, e a baixas pressões parciais dos componentes electroquimicamente activos [35]. A representação do circuito equivalente para um material condutor com o correspondente efeito na polarização de eléctrodos (η) já foi apresentada na Fig 1.1b.

A corrente eléctrica que passa através dessa célula pode ser expressa como:

$$I = \frac{V_0 - \eta}{R_I + R_e} = \frac{V}{R_e} \quad \text{Eq. (2.73)}$$

onde η é a soma dos sobrepotenciais de eléctrodo, R_I e R_e a resistência iónica e electrónica.

Pode-se assumir uma dependência linear da sobretensão com a corrente iónica (I), quando os valores de sobrepotenciais são baixos. Os efeitos da sobre tensão do eléctrodo em termos de uma resistência de polarização (R_η) podem ser descritos, como a seguir:

$$R_\eta = \frac{d\eta}{dI} \quad \text{Eq. (2.74)}$$

Expressando o número de transporte iónico em função de R_I e R_e , tem-se:

$$t_I = \frac{\sigma_I}{\sigma_I + \sigma_e} = \frac{R_e}{R_e + R_I} \quad \text{Eq. (2.75)}$$

E substituindo as Eq. 2.74 e Eq.2.75 na Eq.2.73 resulta em:

$$\frac{V}{V_0} = t_I^{obs} = t_I \left[1 + \frac{R_\eta}{R_I + R_e} \right]^{-1} \quad \text{Eq. (2.76)}$$

Esta equação mostra que uma importante polarização de eléctrodos resulta em um valor de transporte iónico observado, t_I^{obs} menor que o valor real, t_I .

Conforme citado no capítulo I, uma modificação no método clássico foi proposta por Gorolev [36] e consiste numa inclusão de uma resistência externa variável em paralelo com a amostra, para simular os efeitos da condutividade electrónica, ao por a célula em curto-circuito, conforme mostra a Fig1.2 do capítulo I. Dessa forma, o novo circuito equivalente, aplicando as leis de Ohm resulta em:

$$V_0 = I \left[R_I + R_\eta + \left[\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_{ext}} \right]^{-1} \right] \quad \text{Eq.(2.77)}$$

Substituindo I da Eq.2.73 obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{V_0}{V} - 1 = (R_i + R_\eta) \left[\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_{ext}} \right] \quad \text{Eq. (2.77)}$$

Neste caso, os números de transporte podem ser calculados a partir de um ajuste linear da fórmula:

$$\frac{V_0}{V} - 1 = \frac{A}{R_{ext}} + B \quad \text{Eq. (2.78)}$$

A resistência electrónica R_e pode ser obtida como:

$$R_e = \frac{A}{B} \quad \text{Eq. (2.79)}$$

Onde A e B são parâmetros de regressão. Então o número de transferência iónica é determinado como:

$$t_i = 1 - t_e = 1 - \frac{R_i}{R_e} \quad \text{Eq. (2.80)}$$

Sendo t_e o número de transporte electrónico e R_i é a resistência total do electrólito que pode ser medida utilizando, por exemplo, medidas de espectroscopia de impedância.

A linearidade da Eq. 2.78 apesar de ser o primeiro critério para confirmar a aplicabilidade do método, pode não ser suficiente devido as dispersões dos dados experimentais, especialmente nos casos quando as gamas de $1/R_{ext}$ são relativamente estreitas. Frade *et.al* propuseram critérios adicionais para verificar a linearidade do sobrepotencial com a corrente [37]. Estes critérios foram baseados em um parâmetro adimensional que tem em conta o sobrepotencial $F\eta/RT$. Quando os valores deste parâmetro permanecem menores do que 0.2, pode-se esperar que a resistência de polarização mantenha-se aproximadamente constante, $R_\eta = \eta/I$. Caso contrário, dever-se-ia apenas utilizar valores suficientemente altos para a resistência externa.

Para montagem da célula utilizou-se um tubo de YSZ, que funciona como sensor de pO_2 para a determinação do valor de V_0 . Uma pastilha com cerca de 12mm da composição $Yb_2Ti_{1.95}Fe_{0.05}O_{7-d}$, foi selada a extremidade do tubo com vidro cerâmico. Ao se passar diferentes gases pelo interior do tubo de YSZ, a amostra foi, desta forma, submetida a um gradiente de pressões parciais de oxigénio. Nestas condições foram sendo medidas os valores de V em função da variação da resistência externa. O processo foi repetido para diferentes temperaturas, e obteve-se uma dependência t_i vs. T .

Um exemplo do ajuste que se obteve com o método de Gorelov é mostrado na Fig. 2.14. A Fig. 2.15 mostra a variação das resistências iônica (R_i), eletrônica (R_e) e de polarização (R_p).

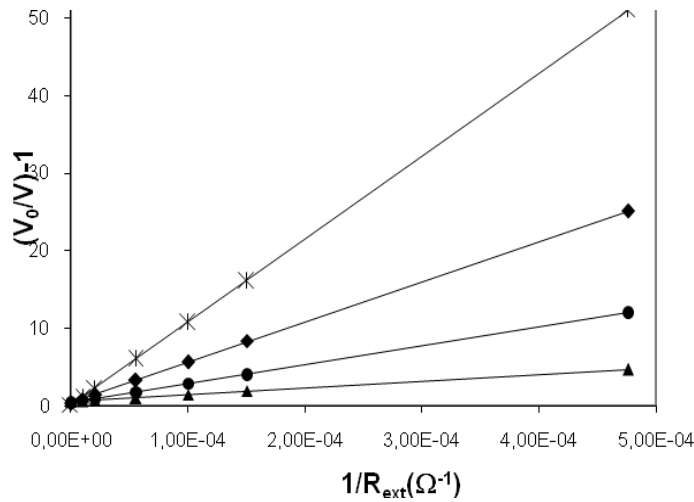


Fig. 2.14 Dados experimentais para uma amostra Fe0.05 mostrando o ajuste obtido pelo método de Gorelov.

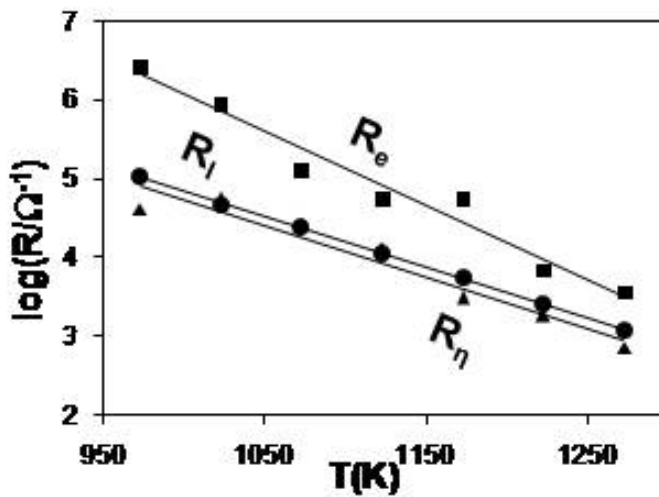


Fig. 2.15 Dependência da resistência iônica, eletrônica e de polarização com a temperatura.

Referências

1. J.C.C. Abrantes, A. Levchenko, A.V. Shlyakhtina, L.G. Shcherbakova, A.L. Horovistiz, D.P. Fagg, J.R. Frade, *Solid State Ionics*, (2006), 177, 1785–1788
2. A. Levchenko, J.C.C. Abrantes, A. Shlyakhtina, L. Shcherbakova, A.L. Horovistiz, J.R. Frade, *Materials Science Forum, Advanced Materials Forum*, III, (2006), 417-421
3. H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* (1969), 2, 65.
4. H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, (1967), 22, 151.
5. G. Caglioti, A. Paoletti, and F.P. Ricci, *Nucl. Instrum.*, (1958), 3, 223.
6. J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B*, (1993), 192, 55.
7. B. Guineu, *Acta Part A* 53, (1997), 2159-79.
8. J.G. Contreras, *Espectroscopia Raman e estrutura molecular Unesco*, (1987), 1.
9. F.W. Poulsen, M. Glerupe, P. Holtappels, *Solid State Ionics*, (2000), 135, 595.
10. J.S. Bae, In-Sang Yang, J.S. Lee, T.W. Noh, T. Takeda, R. Kanno, *Vibrational Spectroscopy*, (2006), 42, 284.
11. K. J. Moreno, A. F. Fuentes, M. Maczka, Jerzy Hanuza, Ulises Amador, *Journal of Solid State Chemistry*, (2006), 179, 3805.
12. F.X. Zhang, B. Manoun, S.K. Saxena, *Materials Letters*, (2006), 60, 2773.
13. M.J. Pelletier, *Applied Spectroscopy*, (2003), 57, 1, 20A.
14. J.I. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L.C. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, (1994), 2nd ed., Plenum Press, New York.
15. L.R.O. Hein, *J. Microsc.*, (2001), 204, 17.
16. M. Chiang, Dunbar Birnie III, W. D. Kingery, *Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science Engineering*, The MIT series *in Materials Science and Engineering*, John Wiley and Sons, Inc. New York, (1997) Cap.3.
17. I. W. Chen, P. Li, J. Penner-Hanh, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 307, (1993), 27.
18. J.E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Sol.*, (1969), 30, 2657.
19. M.Z. Atashbar, W. Wlodarki, *J. Intelligent Mat. Syst. Struct.*, (1997), 8, 11, 953.
20. B.A. Boukamp, *Solid State Ionics*, (1986) 20, 1, 31.
21. J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, *Software Package*. (2001).

22. J.R. MacDonald, Impedancy spectroscopy: emphasizinn solid materials and systems. New York: John Wiley & Sons,(1987).cap.1.
23. C. Gabrielli, Electrical impedance spectroscopy, principles, instrumentation, and applications,(1995). New York: Marcel Dekker.
24. K.Cole, R.H. Cole, J.Chem.Phys.,(1941), 9, 341.
25. J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Adv. Mater., (1990), 2, 132.
26. T Van Dijk, A.J Burggraaf, Phys. Stat. Sol. A, (1981), 63, 229.
27. J. Fleig, J. Maier, Journal of the European Ceramic Society, (1999), 19, 6-7, 693.
28. F. Ernst, O. Kienzle, M. RuÈ hle, Journal of the European Ceramic Society, (1999), 19, 665.
29. D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.C.C Abrantes, D.P. Fagg, V.V. Kharton,, J.R. Frade, Solid State Ionics,(2005), 176, 37-38, 30, 2799 .
30. X. Guo, J.Maier, J. Electrochem. Soc. (2001), 148 E 121.
31. X. Guo, Waser, R. Prog. Matr. Sci, (2006), 51, 151.
32. V. Thangadurai, W. Weppner, Electrochimica Acta, (2004), 49.
33. S. Lübke, H.D. Wiemhöfer, Ber. Bunsenges, Phys. Chem., (1998),102.
34. H. Rickert, Electrochemistry of Solids, An Introduction.Springer, (1982), Berlin.
35. V.V. Kharton, F.M.B. Marques, Solid State Ionics, (2001),140, 381.
36. V.P Gorelov, Elektrokimiya, (1988), 24:1380
37. J. R. Frade, V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, E. V. Tsipis, J Solid State Electrochem., (2006) 10: 96.

3. Metodologias II

Este terceiro capítulo é dedicado a duas metodologias aplicadas, desenvolvidas durante o trabalho de tese; a caracterização microestrutural por microscopia quantitativa, incluindo algumas rotinas de análise de imagens desenvolvidas para estas caracterizações e uma reanálise da espectroscopia de impedância baseada nos mínimos locais de Z'' vs frequência, conforme já foi dito no capítulo anterior.

A microscopia quantitativa é uma ferramenta fundamental na caracterização de materiais. De facto, as diversas formas de microscopia constituem-se em técnicas analíticas largamente empregadas tanto na academia quanto na indústria. A despeito do enorme desenvolvimento da microscopia electrónica, recentemente incrementou-se a pesquisa com microscopia óptica na caracterização microestrutural. Para isto, contribuíram basicamente três factores: a melhoria na qualidade da óptica dos microscópios, o desenvolvimento de câmaras melhores e o advento da Microscopia Digital.

A partir da década de 80, começaram a se popularizar os microscópios de tubo corrigido infinito (*infinity corrected tube*) e lentes com menos aberrações esféricas e cromáticas. Paralelamente a isto, houve um excepcional progresso no desenvolvimento de dispositivos para aquisição de imagens ópticas, nomeadamente câmaras coloridas (RGB) 3-CCD síncrona e mono-CCD assíncrona. Tudo isso possibilitou o surgimento de sistemas de aquisição de imagens coloridas mais adequadas à análise digital de imagens e, consequentemente, à microscopia quantitativa, impulsionando a pesquisa na área.

Na década de 90, a integração do controlo por computador do microscópio com a aquisição e análise digital de imagens criou uma nova área denominada Microscopia Digital. A Microscopia Digital, além de possibilitar certo grau de automação, abriu possibilidades realmente novas na caracterização microestrutural.

Rotinas de aquisição automática e procedimentos de auto-ajuste vêm-se tornando cada vez mais comuns. Para além disso, alguns sistemas totalmente controlados por *software* e com ambiente programável permitem uma automação completa. Assim, é

possível realizar um varrimento na amostra; aquisição e armazenamento de imagens; processamento de imagens; análise e geração de relatório, automaticamente em uma rotina.

Uma série de trabalhos tem sido publicada utilizando ferramentas de análise de imagens aplicada à análise das cerâmicas avançadas [1,2,3,4,5,6]. Os métodos de extracção de informações microestruturais são feitos a partir da superfície polida e atacada, e analisadas por microscopia quantitativa. Esta técnica apresenta muitas vantagens, quando comparada com outros métodos, tais como redução do tempo da aquisição de dados, melhoramento na precisão e reprodutibilidade e perfeita ligação com os novos conceitos de microscopia digital. Entretanto os procedimentos de ceramografia são frequentemente muito tediosos e consomem muito tempo, às vezes mudam as microestruturas originais [7,8,9,10,11,12,13,14]. Alternativamente informações quantitativas sobre o tamanho do grão cerâmico poderiam ser obtidas por análise da superfície da fractura das amostras, sem utilizar os procedimentos ceramográficos. As superfícies de fractura não são aleatórias comparadas à microestrutura, mas é aceitável que as facetas intergranulares expostas pelo processo de fractura sejam dependentes do tamanho de grão. Deste modo, a relevância da informação quantitativa das medidas do tamanho de grão a partir da superfície da fractura pode ser verificada do ponto de vista estatístico, as tendências devido a restrições impostas pelas facetas intergranulares. Os materiais cerâmicos apresentam fractura frágil [15] e a fractura pode ser intergranular ou transgranular. A detecção das fronteiras de grão, fácil no caso intergranular seria bastante difícil no caso da fractura transgranular. Além do mais, a superfície de fractura apresenta trajectória irregular e a sua observação por SEM frequentemente proporciona imagens com contraste pobre contornos saturados [16]. Essas dificuldades limitam a utilização desta técnica.

Baseado num trabalho anterior em que obtivemos resultados bastante incentivadores ao trabalhar-se com alumina comercial [17] decidiu-se comparar a distribuição de tamanho e forma para as superfícies polida e fracturada para as composições desenvolvidas neste trabalho de tese, no sentido de validar o método. Utilizou-se a amostra estequiométrica como exemplo ilustrativo, neste capítulo, e verificou-se que as duas superfícies (fracturada e polida) da amostra são estatisticamente

semelhantes. Esta tendência sistemática leva-nos a crer que tais resultados providenciarão uma compilação de evidências. Deste modo, a análise microestrutural a partir da superfície da fractura poderá tornar-se-á uma prática mais difundida.

A segunda técnica, tem em conta a importância dos aspectos microestruturais que frequentemente exercem no comportamento eléctrico e electroquímico das electrocerâmicas e outras cerâmicas com condução iónica ou electrónica. Desta forma, a proposta da reanálise da espectroscopia de impedância baseada nos mínimos locais de Z'' vs frequência, é fornecer uma interpretação dos espectros de impedância levando em conta as limitações que faixa de frequências disponíveis na maioria dos equipamentos impõem para a espectroscopia de impedância, uma vez que falha ao cobrir o conjunto inteiro de frequências de relaxação das diferentes contribuições microestruturais.

Este método pode ser utilizado para extrair parâmetros relevantes das respostas eléctricas e frequências de relaxação do interior de grão, fronteira e possivelmente processos de eléctodo, mesmo para casos quando a representação usual de Z'' vs Z' apenas mostra um arco de fronteira de grão claramente resolvido e resquícios das outras contribuições. É ainda um método útil para providenciar informação adicional da capacitância de diferentes contribuições microestruturais.

Exemplos simulados e resultados experimentais obtidos para as amostras Stoich, Yb1.99 e Yb2.02 demonstraram a precisão da análise, excepto, possivelmente para casos onde as diferenças entre frequências de relaxação do interior de grão e fronteira são relativamente pequenas, deste modo, impossibilitando a identificação dos pontos de mínimo. Os resultados experimentais também mostraram que os arcos achatados da fronteira podem ser interpretados como uma distribuição das frequências de relaxação da fronteira de grão e valores correspondentes de capacitância.

3.1. Microscopia quantitativa por processamento digital de imagens

O método é baseado em rotinas de domínio público de um programa de processamento digital de imagens: o NIH Image J. O método consiste nos seguintes

passos: (i) elaborar uma rotina para separar as facetas transgranulares das intergranulares por processamento digital de imagens, (ii) obter informações morfológicas da superfície da fractura, (iii) comparar estes dados com aqueles obtidos a partir da superfície polida, retirada da mesma amostra para verificar a validação do método.

Para testar o método de comparação a partir da superfície polida e atacada e a superfície de fractura para estes sistemas escolheu-se a composição estequiométrica $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sinterizada a 1600°C . Amostras para superfície de fractura e para análise ceramográfica convencional foram tomadas do mesmo disco. Uma das sub amostras foi polida e atacada termicamente a 1500°C , durante 30 minutos para revelar grãos, a outra sub amostra que foi obtida por ruptura do disco serviu para análise da superfície de fractura. Esta amostragem tenta reduzir as diferenças na distribuição do tamanho de grão para a melhor comparação entre a observação convencional das superfícies polidas e o método proposto de caracterização da morfologia de grãos baseada na superfície fracturada

3.1.1. Análise das superfícies polidas e fracturadas observadas em SEM

A superfície polida da composição estequiométrica foi adquirida em SEM a 25kV, utilizando detector de electrões secundários (Fig. 3.1a). A selecção de processamento de imagens utilizada para esta superfície foi feita da seguinte maneira:

i) Remoção do background (ou *shading correction*) para assegurar a mesma distribuição de sombreamento. [18]. Neste trabalho foi aplicado um filtro da média de 15×15 na imagem original para obter a máscara do background e depois subtraído da imagem original, pixel a pixel.

ii) A equalização do histograma de brilho foi aplicada para gerar uma distribuição uniforme do brilho. Um filtro da mediana de 3×3 foi aplicado a fim de reduzir os efeitos de saturação nas imagens devido ao ruído da aquisição digital [19] (Fig. 3.1b). Depois deste passo o histograma de brilho apresenta uma distribuição bimodal e uma segmentação seguida de uma binarização é facilmente feita pela selecção do mínimo de vale entre as duas modas dos picos. Os contornos são agora bem definidos, mas alguns pontos de ruídos e falsos objectos estão ainda presentes dentro dos grãos o que poderia

distorcer a análise. Portanto decidiu-se pela utilização do parâmetro de segmentação por forma, razão de perímetro (RP) que é definido como se segue:

$$RP = \frac{P_{cv}}{P_{cc}} \quad \text{Eq.(3.1)}$$

onde P_{cc} é o perímetro côncavo (ou verdadeiro) do objecto e P_{cv} é o perímetro convexo. Esta razão entre perímetros é sensível à identificação de grãos partidos ou grãos conectados por aparentes fronteiras (fantasmas). As condições de preparação das amostras, tais como a compressão no molde e processos de sinterização, não deveriam mudar muito a forma convexa das partículas originais. A definição da faixa de RP foi experimentalmente determinada pela verificação de valores de RP em uma subamostragem de campos, definindo o grau de tolerância da concavidade e excluindo os efeitos das fronteiras *fantasmas* e grãos quebrados. Neste caso, apenas os grãos dentro da faixa entre 0,9 a 1 para valores de RP foram considerados para a análise de imagem. Evitou-se também a contagem das imagens das bordas. (Fig. 3.1c).

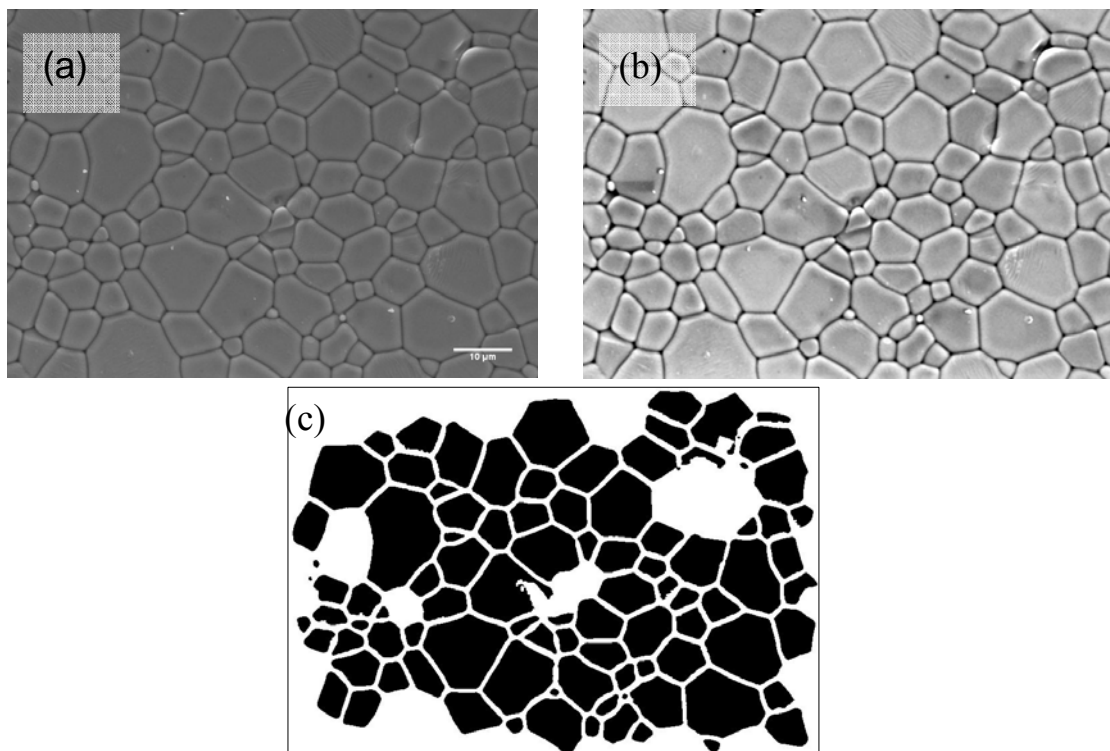


Fig. 3.1 Sequência para o processamento digital de imagens da superfície polida e atacada: (a) Imagem original; (b) Equalização do histograma de brilho e filtro da mediana; (c) Thresholding, filtro da mediana e segmentação por razão de perímetro.

O primeiro problema encontrado no processamento digital de imagens dos grãos da superfície de fractura foi o sombreamento irregular (Fig. 3.2a) que foi resolvido pela aplicação de um filtro de remoção de background. Para corrigir o baixo contraste aplicou-se a equalização de histograma de brilho, uma vez que é uma operação que preserva os detalhes das bordas dos grãos: Seguiu-se a aplicação do filtro da mediana para remoção de ruídos causados pela saturação de imagens (Fig. 3.2b) e depois a aplicação da variância, um operador de primeira ordem. Este filtro foi seleccionado porque revela aproximadamente uma borda única nas fronteiras dos grãos, em vez de bordas duplas como os filtros derivativos mais populares de detecção de bordas, tais como Sobel ou Roberts, baseados em funções derivativas de segunda ordem (Fig. 3.2c).

Seguiu-se a segmentação por nível de cinza para a binarização (Fig. 3.2d). Para “fechar” os contornos de grãos que ficaram incompletos na detecção de bordas, efectuou-se um ciclo de dilatação morfológica que adiciona pixéis nas bordas da imagem. Os efeitos de alguns contornos falsos inseridos pela variância podem ser removidos pelo filtro *Fill holes* (filtro morfológico), que elimina pequenas ilhas e istmos circundados pelos contornos (Fig. 3.2e). Para finalizar, a operação morfológica da esqueletização preserva as principais propriedades da imagem original (Fig. 3.2 f). Estas imagens da superfície fracturada são predominantemente intergranulares e de topografia relativamente lisa, pelo que se optou por uma sequência de processamento similar àquele feito para a superfície polida, ou seja, sem o artifício da decomposição em fracção intergranular e transgranular utilizada no trabalho anterior [17]. Por outro lado, um problema introduzido pela sequência da rotina é a sobre-segmentação introduzida pelos passos das operações morfológicas. Para minimizar este efeito, foi adoptado o factor de segmentação por perímetro (Fig. 3.2g), para excluir os falsos grãos, que ocorrem predominantemente na fracção transgranular. A Fig. 3.2h mostra a comparação das fronteiras obtidas com a imagem original.

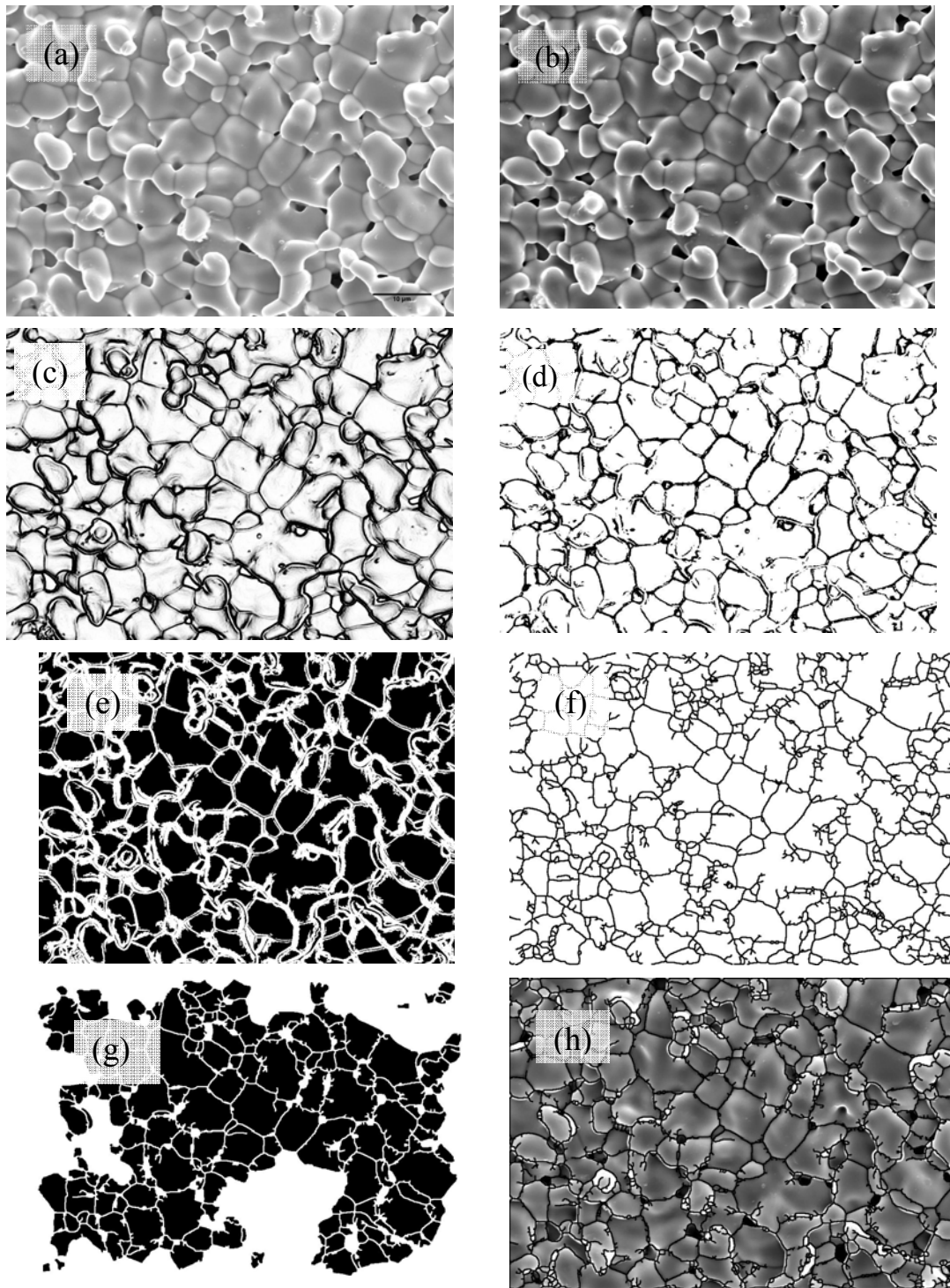


Fig. 3.2 Sequência do processamento digital de imagens para superfície fracturada: (a) Imagem original:(b) Equalização do histograma e aplicação do filtro da mediana: (c) Aplicação do filtro da variância; (d) Threshold; (e) Dilatação, inversão e aplicação do filtro *fill holes*: f) inversão e esqueletização; (g) segmentação por razão de perímetro; (h) Comparação com a imagem original.

3.1.2. Análise das superfícies polidas observadas em MO

Para apresentar esta técnica foi selecionado a amostra $\text{Yb}_{1.98}\text{Fe}_{0.1}$. Os procedimentos ceramográficos para obtenção da superfície polida e atacada foram similares àquelas da amostra estequiométrica para análise da superfície polida para observação em SEM. As fronteiras de grãos ou eventuais poros foram evidenciados melhorando os contrastes da imagem, aumentando a diferença de brilho entre as regiões vizinhas [20]. Foram utilizados a iluminação em campo claro e *contraste por interferência diferencial* (DIC) Nomarsky com filtro verde para as imagens (Fig. 3.3a). A sequência do processamento seguiu os passos da rotina apresentada para a análise da superfície polida para observação em SEM. Dessa forma a Fig. 3.3b mostra a imagem após a correção do sombreamento mais a aplicação da equalização do brilho e a aplicação do filtro da mediana, a Fig. 3.3c mostra a imagem após o *threshold* seguido do filtro morfológico *fill holes* e aplicação novamente do filtro da mediana, e por último a Fig. 3.3d apresenta a segmentação por razão de parâmetro.

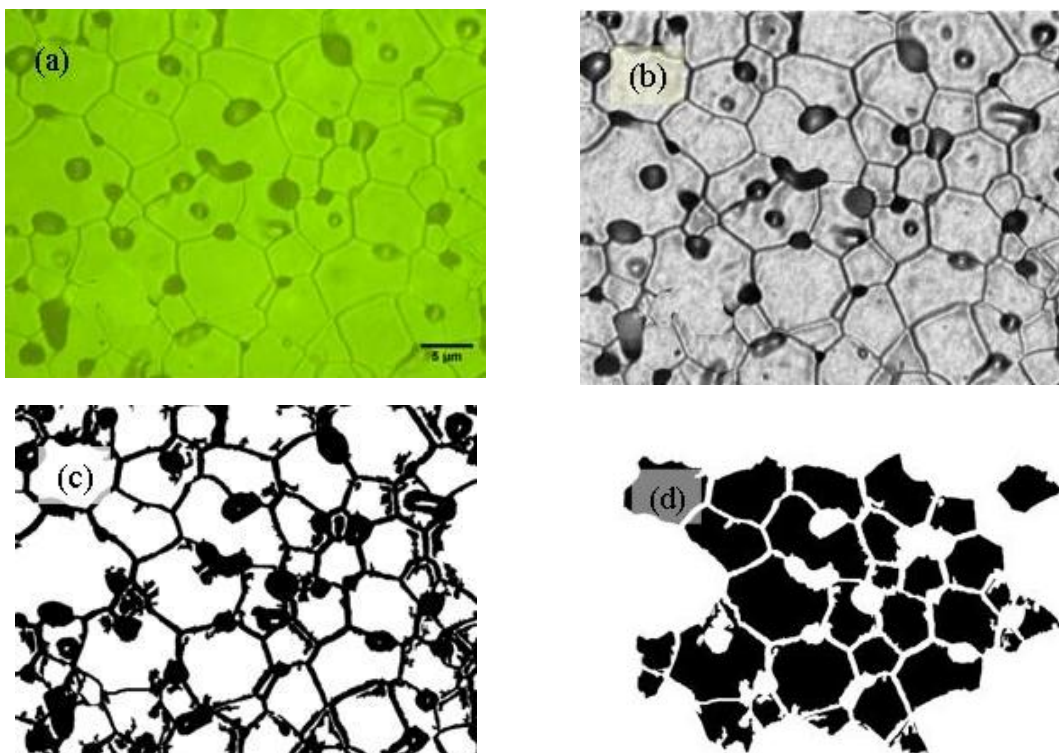


Fig. 3.3 Sequência para o processamento digital de imagens da superfície polida e atacada: (a) Imagem original; (b) Equalização do histograma de brilho e filtro da mediana; (c) *Thresholding*, filtro da mediana e filtro *fill holes*; (d) Segmentação por razão de parâmetro.

3.1.3. Comparação dos dados a partir das duas superfícies e análise morfológica das amostras e distribuição da morfologia dos grãos

Apesar de este método ter sido desenvolvido para cerâmicas cuja superfície de fractura é predominantemente intergranular [21,22], esta aproximação pode ser válida também para materiais cerâmicos com fracção predominante transgranular. Uma vez que esta superfície geralmente apresenta alguma variação de textura da imagem, está apta a ser detectado pela componente *waviness* da operação de decomposição do filtro Waviness and Roughness [23]. Por outro lado, se a fracção transgranular é lisa, corre-se o risco de adicionar grande quantidade de falsos grãos à medida. Uma forma eficiente e elegante de solucionar este problema é a adopção do valor de mediana como um parâmetro analítico, uma vez que ela pode filtrar as medidas *outlier* [24].

Uma vez que a homogeneidade microestrutural tem um papel fundamental no comportamento das propriedades do material, esta deve ser analisada empregando os parâmetros estatísticos para caracterização das populações medidas. A distribuição das funções providencia informações detalhadas sobre estas populações descritas [45]. A lista dos parâmetros estatísticos mais comumente retirados de uma curva logaritmica (distribuição log-normal) é mostrada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Definição e interpretação dos parâmetros usados para caracterização das variáveis para funções de distribuição contínua.

Parâmetro	Função	Fórmula
Média $E(x)$	Mede a tendência central	$\int_{-\infty}^{\infty} xf(x)dx$
Variância $Var(x)$	Mede a dispersão	$\int_{-\infty}^{\infty} [x - E(x)]^2 f(x)dx$
Desvio padrão $SD(x)$	Mede a dispersão	$\sqrt{Var(x)}$
Coefficiente de variação $CV(x)$	Mede a dispersão	$\frac{SD(x)}{E(x)}$
Assimetria $SK(x)$	Mede a simetria	$\frac{E(X - E(x))^3}{SD(X)^3}$
Curtose $K(x)$	Mede o grau de achatamento da distribuição	$\frac{E(x - (x)^4)}{SD(x)^4}$

O valor médio da variável x , $E(x)$, é uma medida da tendência central, que representa o tamanho médio das partículas, sem considerar a frequência. É facilmente identificada nos histogramas, mas também nas curvas de frequência acumulada. Outras medidas de tendência central são; a Moda, isto é, a fração de maior frequência num histograma. As amostras podem ser bimodais, polimodais, e a mediana que é o diâmetro a partir do qual 50% das partículas são maiores e 50% das partículas são mais finas. A variância e o desvio padrão são medidas de dispersão ou espalhamento dos valores da variável ao redor da média $E(x)$, no caso do desvio padrão, para o nosso caso, a partir da média, é a soma das distâncias. Quanto maior esta distância menos homogênea é a microestrutura. Essa dispersão é também medida pelo parâmetro adimensional coeficiente de variação, $CV(x)$, definida como a razão entre o desvio padrão e a média. Baixos valores $CV(x)$ indicam que os valores da variável estão concentrados em torno da média. O coeficiente de assimetria é outro valor adimensional utilizado para caracterizar variáveis aleatórias. Ela é igual a zero para distribuições simétricas, positivas para distribuições assimétricas para esquerda e negativas para assimetrias a direita. Outro parâmetro de dispersão é a curtose, também adimensional, que descreve o grau de achatamento da distribuição. Quanto mais alto o valor da curtose (isto é, distribuição menos plana), mais homogênea é esta considerada. A distribuição normal, que é utilizada como uma referência de distribuição é caracterizada por uma curtose igual a 3. Para este trabalho, a função de coeficiente de variação, $CV(x)$, parece particularmente interessante por ser uma medida de dispersão ponderada pela média, e, portanto adimensional. Esta medida estima a homogeneidade de uma função distribuição com valores discretos. Kurzydłowski e Ralph estudaram a distribuição numa microestrutura de um aço e estimaram que uma distribuição considerada homogênea deve ter coeficiente de variação em torno de 0.1 [25].

Dessa forma a Tabela 3.2 sumariza e compara os resultados estatísticos obtidos para os grãos da sub amostragem polida e grãos da sub amostragem atacada. O *rank sum test* foi usado a fim de comparar a distribuição obtida para as superfícies polida e atacada. Note que as populações não tiveram distribuição normal. Este teste foi usado para determinar se há uma significativa diferença entre os dois grupos, *i.e.*, para verificar se esta diferença é maior que a esperada numa variação aleatória da amostragem. Foram analisadas populações com cerca de 1000 grãos, conforme recomenda a norma [26]

As medidas de diâmetro dos grãos da superfície fracturada tendem a ser menores do que as medidas que as das superfícies polidas. A Tabela 3.2 mostra uma diferença de cerca de 8% entre o diâmetro médio da população e grãos da polida e grãos da fracturada. Os valores de razão de aspecto são também sistematicamente menores para superfície polida e fracturada. Isto pode ser devido à amostragem, porque a geometria dos grãos é sempre investigada a partir das secções. No caso da superfície polida, a secção de corte é orientada e posicionada aleatoriamente, então as secções planares diferem de tamanho e forma, dependendo da geometria e distância da do plano de corte do centro do grão. Nas superfícies das fracturas de carácter predominantemente intergranular, a propagação da fissura frequentemente segue sequência irregular das faces dos grãos. Essas faces dos grãos são frequentemente mostradas menores do que nas secções aleatoriamente orientadas, de sorte que a distribuição de tamanho e forma será sistematicamente menor nas superfícies fracturadas do que nas superfícies polidas, mas ambos os procedimentos conduzem a distribuições similares. A análise morfológica de todas as composições foi feita utilizando-se os parâmetros da Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Dados comparativos da morfologia da amostra a partir da estatística descritiva.

Parâmetros		Grãos da superfície polida e atacada	Grãos da superfície fracturada
Área	<i>média</i>	44.14	39.3
	<i>mediana</i>	33.48	31.4
	<i>Desvio padrão</i>	40.23	29.5
	<i>Coefficiente de variação</i>	0.91	0.75
<i>Razão de aspecto</i>	<i>média</i>	1.5	1.2
	<i>mediana</i>	1.39	1.11
	<i>Desvio padrão</i>	0.41	0.35
	<i>Coefficiente de variação</i>	0.66	0.29
<i>Diâmetro médio</i>	<i>média</i>	6.8	6.3
	<i>mediana</i>	6.53	5.8
	<i>Desvio padrão</i>	3.16	2.8
	<i>Coefficiente de variação</i>	0.46	0.44

Foram também construídos histogramas da distribuição dos aspectos morfológicos para melhor inspecção da evolução da microestrutura. A Fig. 3.4 mostra um exemplo das distribuições de tamanho e razão de aspecto para a composição estequiométrica sinterizada a 1600°C .

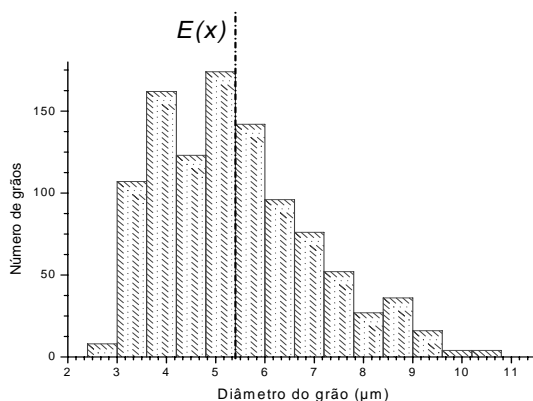


Fig. 3.4 Histograma da distribuição do diâmetro dos grãos para a composição estequiométrica sinterizada a 1600°C

3.1.4. Quantificação da fracção porosa

Vários trabalhos foram escritos relacionando a influência da porosidade nas propriedades eléctricas dos condutores iónicos: YSZ [27,28,29,30,31,32,33,34], BIMEVOX [35,36], céria, [37,38], LAMOX, [39]. Na maior parte deles, as amostras são sinterizadas por reacção no estado sólido, onde as baixas áreas específicas podem conduzir a taxas de densificação limitadas. A porosidade das composições, de modo geral, tem sido caracterizada por microscopia quantitativa e os diferentes graus de porosidade são então comparados as propriedades de transporte. Os resultados, quase sempre apontam que a porosidade tende a baixar a performance eléctrica global dos materiais. Como consequência é interessante conhecer o quanto e como as propriedades eléctricas são afectadas por este factor.

Este trabalho de tese não teve como objectivo a verificação da influência da porosidade nas propriedades, isto implicaria medidas em amostras da mesma composição com uma série de fracções porosas diferentes, o que não foi feito. Não obstante, foram obtidas algumas amostras de composições com diferentes graus de porosidade. Este facto,

eventualmente, poderia explicar, em partes alguns desvios do comportamento previsto em termos propriedades de transporte, como por exemplo porque composições de estequiometria tão próximas têm comportamentos eléctricos bastante diferentes.

Dessa forma, para a inspecção da fracção porosa, as amostras foram submetidas ao procedimento ceramográfico semelhante àquele usado para inspecção da morfologia dos grãos. A Fig. 3.5 exhibe a sequência do método. A partir da imagem original (Fig. 3.5a) foi convertida para uma imagem em nível de cinza e então procedeu-se a um *threshold* (Fig. 3.5b). Pode-se observar que alguns poros apresentam uma zona de tonalidade mais clara devido a problemas com a iluminação na aquisição da imagem. Dessa forma, aplicou-se o filtro *Fill holes*, após a inversão do background, para remover estas zonas (Fig. 3.5c). O próximo problema a ser resolvido é a conexão das bordas aos poros, que iria interferir na quantificação da fracção porosa. Por isso, aplicou-se uma segmentação morfológica através do filtro *Watershed*, cujo conceito pode ser entendido ao imaginar um conjunto de todos os pontos $\{x, f(x)\}$ pertencentes a uma imagem que pode ser considerado como uma superfície topográfica S . Quanto mais claro é o tom de cinza f no ponto x , maior é a altitude do ponto correspondente. Partindo disso, o conceito de “*watersheds*” é relativamente simples. A imagem vista topograficamente possuirá “vales” e “picos” de diversas alturas. Se for considerado que esses “vales” são inundados um a um com diques em suas linhas divisórias, para impedir que a inundação de um vale invada outro, essas linhas divisórias, resultantes dessas múltiplas inundações, são as “*watersheds*” [40]. Por último é utilizada novamente a segmentação por razão de perímetro com o mesmo valor de corte das rotinas anteriores (Fig. 3.5d).

Os resultados serão apresentados em tabelas para serem analisados de forma comparativos para sua relação com as propriedades de transporte.

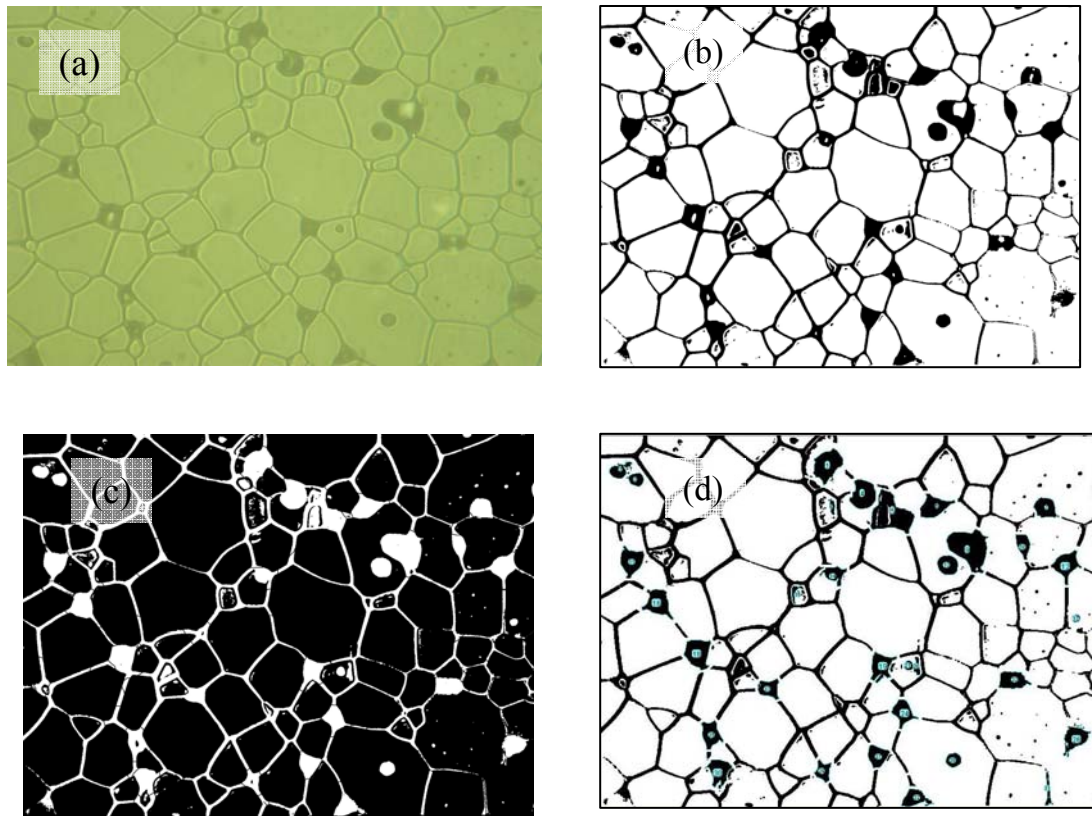


Fig. 3.5 Sequência do processamento para a quantificação da porosidade: a) imagem original, (b) transformação para nível de cinza e binarização, (c) inversão e aplicação do *Fillholes*, (d) aplicação do *Watershed*, e segmentação por razão de perímetro.

3.2. Reanálise da espectroscopia de impedância baseada nos mínimos locais de Z'' vs frequência

Os estudos detalhados das eletrocerâmicas requerem, pelo menos, a combinação da caracterização microestrutural e espectroscopia de impedância para a separação dos comportamentos elétricos dos componentes da microestrutura. Isto é usualmente representado no plano complexo (Z'' vs Z') para revelar arcos separados atribuídos às propriedades elétricas do interior de grãos, fronteiras e interfaces material/eléctrodos. Um modelo bem estabelecido, dessa forma, consiste de uma série de associações de termos RC atribuídos a estas contribuições microestruturais resultando em uma impedância complexa. Estas deduções já foram feitas no tópico *Análise dos circuitos eléctricos equivalentes* do capítulo anterior e são apresentadas nas equações abaixo:

$$Z^* = Z' - iZ'' \quad \text{Eq.(3.2)}$$

com

$$Z' = \frac{R_v}{1 + (\omega R_v C_v)^2} + \frac{R_{fg}}{1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2} + \frac{R_{el}}{1 + (\omega R_{el} C_{el})^2} \quad \text{Eq.(3.3)}$$

$$Z'' \approx \frac{R_v (C_v R_v \omega)}{1 + (\omega R_v C_v)^2} + \frac{R_G (C_{fg} R_{fg} \omega)}{1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2} + \frac{R_G (C_{el} R_{el} \omega)}{1 + (\omega R_{el} C_{el})^2} \quad \text{Eq.(3.4)}$$

O circuito equivalente correspondente é mostrado na Fig. 3.6. Entretanto, a representação comumente utilizada Z'' vs Z' pode não ser muito clara em muitas circunstâncias, nomeadamente para casos com comportamento controlado pela fronteira de grão, ou seja, quando a resistência da fronteira é ordens de grandeza mais alta que a resistência do interior do grão, ou quando as diferenças na frequência de relaxação são insuficientes para evitar uma sobreposição parcial das duas componentes. Uma série de representações alternativas [41,42] têm sido, deste modo, propostas na literatura para permitir mais facilmente a separação das diferentes contribuições de impedância.

A faixa de frequência disponível no equipamento de medida também impõe limitações para a espectroscopia de impedância uma vez que por vezes não cobre o conjunto de frequências de relaxação das diferentes contribuições microestruturais. Muito frequentemente os espectros das baixas temperaturas apenas mostram a componente do interior do grão, porque a elevada resistência do material a estas temperaturas provoca a dispersão excessiva dos dados a baixas frequências, impedindo a obtenção informação das contribuições restantes. Ao contrário, os espectros obtidos a temperaturas intermediárias apenas mostram a contribuição, em detalhe, da fronteira do grão, e o início dos arcos das contribuições atribuídas ao interior do grão e ao processo de eléctrodo. Mesmo a temperaturas mais altas os espectros apenas fornecem informações detalhadas do comportamento do eléctrodo. Portanto a proposta dessa metodologia é a assistência da interpretação dos espectros de impedância sob estas limitações. Será mostrado ainda que informações úteis possam ser obtidas da interpretação dos mínimos de Z'' e seus correspondentes valores de frequência.

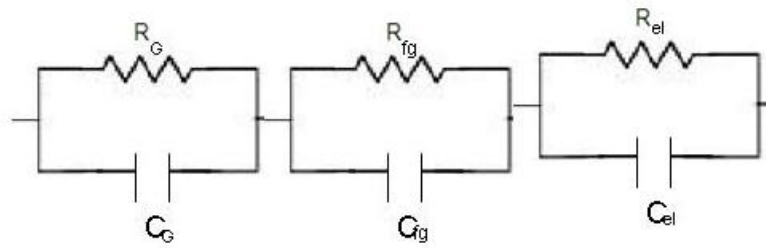


Fig. 3.6. Circuito equivalente correspondente.

3.2.1. Transição do interior para as fronteiras de grão

Uma das dificuldades na separação dos espectros de impedância é devido às limitações do limite superior da frequência da maioria dos equipamentos, frequentemente na ordem de 1 MHz, que desse modo falha na revelação da contribuição de altas frequências. Acima de 1 MHz também existe o risco do circuito de medida, cabos de ligação, introduzirem uma componente indutiva, que mascara o comportamento capacitivo do material em análise. Esta limitação é a principal razão para a falha na obtenção de informação na relaxação das contribuições do interior do grão a temperaturas intermédias ou relativamente altas. Além do mais, um mínimo em Z'' vs frequência (e Z'' vs Z') pode ainda ser usado para obter a resistência do interior do grão. E ainda, o mínimo de Z'' e a correspondente frequência pode ser usada para extrair a frequência de relaxação do interior do grão.

Para condições normais, a frequência de relaxação das contribuições do interior do grão e fronteira diferem 2 a 3 ordens de grandeza e a frequência dos processos de eléctrodos é ainda muito mais baixa do que a contribuição da fronteira de grão i.e., $f_{el} \ll f_{fg} \ll f \ll f_v$. Nestas condições, sabendo que $f_{m\acute{a}x} = 1/(2\pi RC)$, através da Eq. 3.4 chega-se às seguintes aproximações: $R_v(f/f_v)/[1+(f/f_v)^2] \approx R_v(f/f_v)$ e fronteira de grão $R_{fg}(f/f_{fg})/[1+(f/f_{fg})^2] \approx R_{fg}(f_{fg}/f)$. Desse modo:

$$Z'' \approx R_v\left(\frac{f}{f_v}\right) + R_{fg}\left(\frac{f_{fg}}{f}\right) \quad \text{Eq.(3.5)}$$

Derivando esta equação e igualando a zero, obtém-se o ponto mínimo da função, que corresponde à transição entre a componente de volume para a componente de fronteira de grão:

$$f_{t,h} \approx \left(\frac{R_{fg}}{R_v}\right)^{\frac{1}{2}} (f_v f_{fg})^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq.(3.6)}$$

E inserindo a Eq. 3.6 na Eq.3.5 obtém-se:

$$Z''_{\min,h} = Z''(f_{t,h}) \approx 2(R_v R_{fg})^{\frac{1}{2}} \left(\frac{f_{fg}}{f_v}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq.(3.7)}$$

onde o índice h denota a transição de alta frequência, ou seja, a transição do interior do grão para a contribuição da fronteira de grão.

Embora a parte real da impedância Z' seja também dependente da frequência, ela é muito menos sensível a mudanças na faixa $f_{el} \ll f_{fg} \ll f \ll f_v$. Procedendo-se de forma análoga ao exercício anterior e introduzindo simplificações adequadas para esta faixa de frequência, i.e. $(f/f_v)^2 \approx 0$, $(f/f_{fg})^2 \gg 1$ e $(f/f_{el})^2 \gg 1$, obtém-se, desse modo, o seguinte:

$$Z'_{\min,h} \approx R_v \quad \text{Eq.(3.8)}$$

Uma vez que a Eq. 3.8 inclui efeitos das propriedades do interior de grão e fronteira de grão, estes factores microestruturais afectam o valor da frequência de transição. Entretanto, combinando as Eq 3.6-3.8 obtém-se uma solução simples para a frequência de relaxação do interior do grão:

$$f_v \approx 2 f_{t,h} \left(\frac{Z'_{\min,h}}{Z''_{\min,h}}\right) \quad \text{Eq.(3.9)}$$

Isto mostra que se pode avaliar a frequência de relaxação das contribuições do interior do grão ainda para casos onde a faixa de frequência disponível não inclua a frequência de relaxação do interior do grão, garantido apenas que a faixa de frequência seja ainda suficiente para alcançar o mínimo do Z'' vs frequência. Similarmente, pode-se combinar os valores de resistência do interior do grão, R_v , e sua frequência de relaxação, f_v , deduzida na Eq.3.9, para extrair a capacitância do interior do grão:

$$C_v = (2\pi R_v f_v)^{-1} \approx 0.25 Z''_{\min,h} / \left[\pi f_{t,h} (Z'_{\min,h})^2 \right] \quad \text{Eq.(3.10)}$$

Da mesma forma obtém-se e a capacitância da fronteira de grão:

$$C_f = (2\pi f_{fg} R_{fg})^{-1} \approx (\pi f_{t,h} Z''_{\min,h})^{-1} \quad \text{Eq.(3.11)}$$

As Eqs. 3.9 e Eq.3.10 desta forma, mostram que se pode extrair informações sobre a resposta de relaxação do interior e fronteiras de grão dos parâmetros relevantes do mínimo da impedância imaginária ($Z''_{\min,h}$, $f_{t,h}$ e $Z'_{\min,h}$), mesmo para os casos em que a faixa de frequência disponível é insuficiente para alcançar ambas as respostas, interior e fronteira de grão.

3.2.2. Transição das fronteiras de grão para os eléctrodos

Para os casos de cerâmicas policristalinas pode-se prever a existência de dois mínimos de Z'' vs frequência, correspondendo à transição do interior de grão para as fronteiras de grão, conforme descrito nos tópicos acima, e das fronteiras para os processos de eléctrodos, às frequência nas faixas, $f_{el} \ll f \ll f_{fg} \ll f_v$. Sob estas circunstâncias, a soma das contribuições da impedância imaginária atribuídos aos termos do interior e da fronteira de grão torna-se:

$$Z'' \approx R_{fg} \left(\frac{f}{f_{fg}} \right) + R_{el} \left(\frac{f_{el}}{f} \right) \quad \text{Eq.(3.12)}$$

Diferenciando e procedendo conforme o indicado anteriormente para as outras contribuições do volume e fronteira, obtém-se o seguinte conjunto de relações:

$$f_{t,L} \approx \left(\frac{R_{el}}{R_{fg}} \right)^{\frac{1}{2}} (f_{fg} f_{el})^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq.(3.13)}$$

$$Z''_{\min,L} = Z''(f_{t,L}) \approx 2(R_{fg} R_{el})^{\frac{1}{2}} \left(\frac{f_{el}}{f_{fg}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq.(3.14)}$$

Estendendo o raciocínio feito para a parte real da impedância na Eq.3.7, agora para faixa de frequências $f_{el} \ll f \ll f_{fg} \ll f_v$ e introduzindo as simplificações apropriadas, tem-se $(f/f_v)^2 \approx 0$, $(f/f_{fg})^2 \approx 0$ e $(f/f_{el})^2 \gg 1$, de modo que:

$$Z'_{\min,L} \approx R_v + R_{fg} \quad \text{Eq.(3.15)}$$

Subtraindo a Eq.3.14 da Eq.3.7, tem-se :

$$Z'_{\min,L} - Z'_{\min,h} = R_v + R_{fg} - R_v = R_{fg} \quad \text{Eq.(3.16)}$$

Desta forma tem-se:

$$f_{fg} \approx 2f_{t,L} R_{fg} / Z''_{\min,L} \approx 2f_{t,L} (Z'_{\min,L} - Z'_{\min,h}) / Z''_{\min,L} \quad \text{Eq.(3.17)}$$

$$C_{fg} = (2\pi f_{fg} R_{fg})^{-1} = 0.25 Z''_{\min,L} / [\pi f_{\min,L} (Z'_{\min,L} - Z'_{\min,h})]^2 \quad \text{Eq.(3.18)}$$

$$C_{el} = (2\pi f_{el} R_{el})^{-1} \approx (\pi f_{\min,L} Z''_{\min,L})^{-1} \quad \text{Eq.(3.19)}$$

Isto mostra que o segundo mínimo de Z'' em faixa de baixa frequência pode também ser usado para estimar a capacitância da fronteira de grão. Note-se que a diferença entre a parte real da impedância nos mínimos de alta e baixa frequência corresponde a resistência da fronteira de grão $R_f = Z'_{\min,L} - Z'_{\min,h}$.

3.2.3. Estudos de casos simulados

Alguns exemplos simulados são mostrados nas Fig. 3.7 e Fig. 3.8 para ilustrar a utilidade da informação extraída dos mínimos de Z'' . O caso na Fig. 3.7 é para uma faixa de frequência de 20-10⁶ Hz, disponível num analisador de impedância normal, como por exemplo o HP428A. Os parâmetros relevantes são introduzidos na Fig. 3.7a, resultando num arco de fronteira de grão bem resolvido, e mínimos de Z'' nas transições do comportamento do interior do grão eléctrico. O ajuste destes espectros pode, dessa forma, resultar numa excessiva incerteza concernente às frequências de relaxação dos processos do interior do grão e eléctrico e seus valores de capacitância. Ajustando a impedância imaginária vs frequência (Fig. 3.7b) encontram-se as frequências de transição e os correspondentes valores das impedâncias real e imaginária, as quais podem ser usadas para obter as frequências de relaxação para o interior do grão e fronteiras. O mínimo na alta frequência ocorre a $f_{t,h} = 2,83 \times 10^5$ Hz, $Z''_{\min,h} = Z''(f_{t,h}) = 0,565$ kΩ e $Z'_{\min,h} = Z'(f_{t,h}) = 3,99$ kΩ, e combinando esses valores obtém-se $2f_{t,h} (Z'_{\min,h} / Z''_{\min,h}) = 4,00 \times 10^6$ Hz (Eq.3.7), o qual é muito próximo da frequência de relaxação $f_v = (2\pi R_v C_v)^{-1} = 3,98 \times 10^6$. Similarmente, o mínimo na baixa frequência a $f_{t,L} = 251$ Hz, $Z''_{\min,L} = 0,632$ kΩ e $Z'_{\min,L} = 14,00$ kΩ ocorre a uma frequência de relaxação estimada da fronteira de grão de $f_{fg} = 2f_{t,L} (Z'_{\min,L} - Z'_{\min,h}) / Z''_{\min,L} = 7,97 \times 10^3$ Hz (Eq.3.14), a qual é muito próximo ao $f_{fg} = (2\pi R_f C_f)^{-1} = 7,96 \times 10^3$.

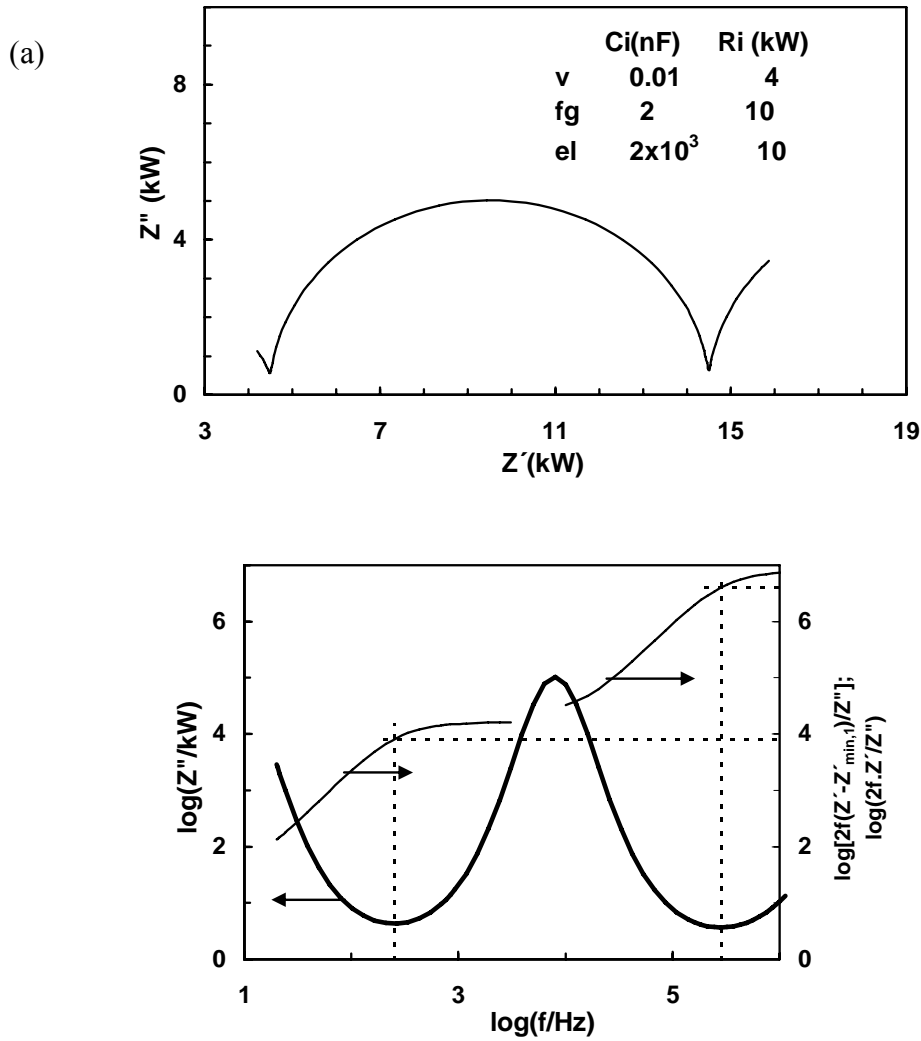


Fig. 3.7 Arco de fronteira de grão bem resolvido, e mínimos de Z'' nas transições do comportamento do interior do grão eléctrodo: (a) Espectro de impedância simulado calculado assumindo uma associação em série de termos RC, (b) mostra a localização dos mínimos de Z'' e avaliação gráfica das frequências de relaxação como $f_B \approx 2fZ'/Z''$ e $f_{gb} \approx 2f(Z' - Z'_{\min,1})/Z''$.

Um segundo exemplo é mostrado na Fig. 3.8, para ilustrar desvios da análise proposta dos casos quando as diferenças entre as frequências de relaxação do interior do grão e fronteira são relativamente pequenas. Neste caso, $f_v = (2\pi R_v C_v)^{-1} = 79,6$ kHz e $f_{fg} = (2\pi R_f C_f)^{-1} = 1,59$ kHz. A localização de $Z''_{\min,h}$, a $\log(f_{t,h}) = 3,68$ (Fig. 3.8b), intercepta $2fZ'/Z''$ a 70,4 kHz, o qual se desvia da frequência de relaxação verdadeira do interior do grão de aproximadamente 10%. Similarmente, $\log(f_{t,l}) = 3,68$ intercepta $0,25Z''_{\min,h} / [\pi f_{t,h} (Z'_{\min,h})^2]$ a 0,108 nF, o qual desvia ligeiramente do parâmetro $C_v = 0,1$ nF

usado nas simulações originais. O valor $\log(f_{t1})=3.68$ intercepta $1/[\pi f_{t,h}(Z''_{\min,h})]$ a 24,9 nF ao invés de $C_f=20$ nF.

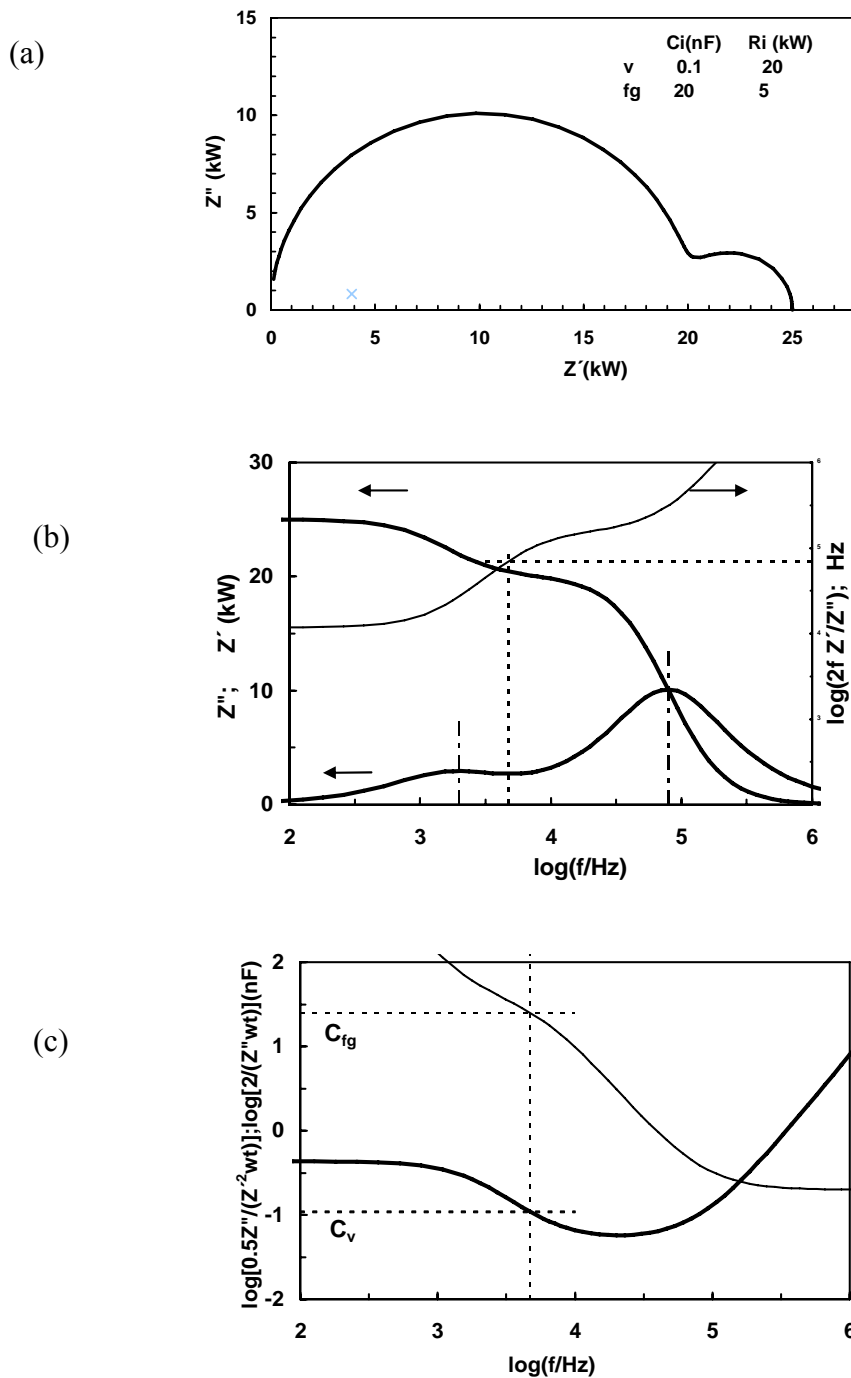


Fig. 3.8 Espectro de impedância simulado calculado assumindo uma associação em série de termos RC para as contribuições do interior de grão e fronteira, com parâmetros mostrados na Fig.3a. Fig.3b mostra a localização dos máximos e mínimos do Z'' e avaliação gráfica da frequência de relaxação do interior do grão como $f_B \approx 2f Z'/Z''$. A Fig.3c mostra a avaliação gráfica dos valores de capacitância do interior de grão e fronteira.

Não obstante, estes desvios são ainda relativamente pequenos e tendem a tornarem-se menores para casos quando a frequência de relaxação do interior do grão é, pelo menos, 2 ordens de grandeza maiores que as fronteiras de grão.

3.2.4. Estudo de casos reais

Os exemplos experimentais seleccionados foram amostras dos materiais de composição de base $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, que são representantes dos condutores iônicos com estrutura pirocloro. Estes materiais permitem desvio de estequiometria significativa com mudanças nas propriedades de transporte [43]. Os espectros de impedância mostrados nas Fig. 3.9 e Fig. 3.10 são obtidas para as amostras com ligeiro excesso de Ti, i.e. $\text{Yb}_{1.99}\text{Ti}_{2.01}\text{O}_{7.005}$ e os exemplos das Fig. 3.11 e Fig. 3.12 foram obtidas para amostras com ligeira deficiência em Ti, i.e. $\text{Yb}_{2.02}\text{Ti}_{1.98}\text{O}_{6.99}$, usando o equipamento HP428A, com faixa de frequência de $20\text{-}10^6$ Hz.

Os exemplos mostrados devem permitir a separação das contribuições do interior de grão e fronteira a temperaturas intermédias. Entretanto, isto falha a baixas temperaturas, devido a limitações de baixas frequências e excessivo espalhamento e a mais altas temperaturas, devido a limitações de frequência em faixas de alta frequência. Análises detalhadas da contribuição do interior dos grãos são, desta forma, restritas a temperaturas até cerca de 400°C . Entretanto, o mínimo de Z'' que representa a transição entre o interior de grão e fronteira pode ser vista para temperaturas acima de 650°C , ao longo da linha tracejada superior na Fig. 3.10; isto permite que se obtenha informação dos processos de relaxação do interior do grão numa faixa de temperatura muito mais ampla.

A Fig. 3.9 também mostra que a representação Z'' vs Z' frequentemente falha na avaliação de detalhes nos arcos de eléctrodo e esta limitação aumenta com a temperaturas.

Entretanto, a dependência de Z'' com a frequência mostra um segundo mínimo para uma faixa de temperatura relativamente larga, ao longo da linha tracejada mais a baixo na Fig. 3.10. Deste modo, deveria ainda possível estimar a capacitância dos processos de eléctrodos, de acordo com a Eq.2.73.

Os espectros de impedância obtidos para $\text{Yb}_{2.02}\text{Ti}_{1.98}\text{O}_{6.99}$ mostram que prevalece a resistência do interior do grão um arco de fronteira de grão um tanto mal resolvido (Fig. 3.11). Ainda assim, a representação de $\log(Z'')$ vs $\log(f)$ mostra claramente a transição do

interior do grão para a fronteira a baixas temperaturas e transição do fronteira de grão para o processo de eléctrodo a alta temperatura.

Os espectros de impedância obtidos para Yb2.02 mostram que prevalece a resistência do interior de grão e um arco de fronteira de grão algo mal resolvido. (Fig. 3.11). No entanto, a representação de $\log(Z'')$ vs. $\log(f)$ ainda mostra claramente a transição do interior do grão para a fronteira na faixa de baixas temperaturas e a transição das fronteiras de grão para os processos de eléctrodos a altas temperaturas (Fig. 3.12). Deste modo, este material é bastante interessante para demonstrar a utilidade da análise proposta neste trabalho.

Os espectros de impedância a temperaturas intermédias foram usados para demonstrar a consistência das análises, conforme detalhes nas Fig. 3.13, Fig. 3.14 e Fig. 3.15, para as amostras de $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e composições derivadas. A Fig. 3.13 exhibe uma concordância próxima entre os dados da frequência de relaxação extraídos de parâmetros de ajuste dos espectros de impedância, $f_v=(2\pi C_v R_v)^{-1}$ e as estimativas correspondentes baseadas na localização do mínimo da impedância imaginária, $2f_{t,h}Z'_{\min,h}/Z''_{\min,h}$. Isto é aproximadamente verdadeiro para amostras com composição nominal, tanto para as composições com excesso de Yb (Yb2.02) ou com excesso de Ti (Yb1.99).

A consistência da análise é também testada para verificar diferenças entre os valores de capacitância obtidos por ajuste dos espectros de impedância e estimativas baseadas na localização do mínimo de Z'' , i.e., $0,25Z''_{\min,h}/[\pi f_{t,h}(Z'_{\min,h})^2]$. Isto é próximo do verdadeiro para a capacitância do interior de grão (Fig. 3.14) com diferenças típicas na ordem dos erros experimentais. A concordância é consistente com o facto do comportamento do interior do grão ser relativamente próximo do comportamento de um sistema do tipo RC, ou seja, com uma capacidade ideal, representado por semicírculos no gráfico Z'' vs Z' (Fig. 3.11) sem depressão significativa. As diferenças correspondentes aos termos de capacitância da fronteira de grão são frequentemente maiores devido ao facto dos arcos da fronteira tenderem a possuir alguma depleção, isto é, a capacidade desvia-se de um condensador perfeito, passando a comportar-se como um elemento de fase constante (ver Fig. 3.9). Isto é frequentemente interpretado como resultante da distribuição das frequências de relaxação e, em tais casos, a frequência de transição $f_{t,h}\approx(f_v f_f R_f/R_v)^{1/2}$ deve estar um tanto sobreestimada sendo principalmente afectada pela resposta de alta frequência da contribuição da fronteira de grão. Os valores correspondentes de

$(\pi f_{t,h} Z''_{\min,h})^{-1}$ serão então mais baixos que a capacitância da fronteira de grão extraídas da frequência de relaxação no pico do arco com depressão. Ao contrário, o arco de fronteira de grão com depressão tende a deslocar o mínimo da baixa frequência para valores substimados da frequência de transição $f_{t,L}$, resultando em valores mais altos da capacitância da fronteira de grão $0.25Z''_{\min,L}/[\pi f_{t,L}(Z'_{\min,L}-Z'_{\min,h})^2]$, conforme visto na Fig. 3.15. Deste modo as diferenças estimadas entre as capacitâncias da fronteira de grão previstas pelas Eq. 2.65 a Eq.2.72 são apropriadas para confirmar que a depressão do arco de fronteira de grão pode ser atribuído a uma distribuição de valores da frequência de relaxação.

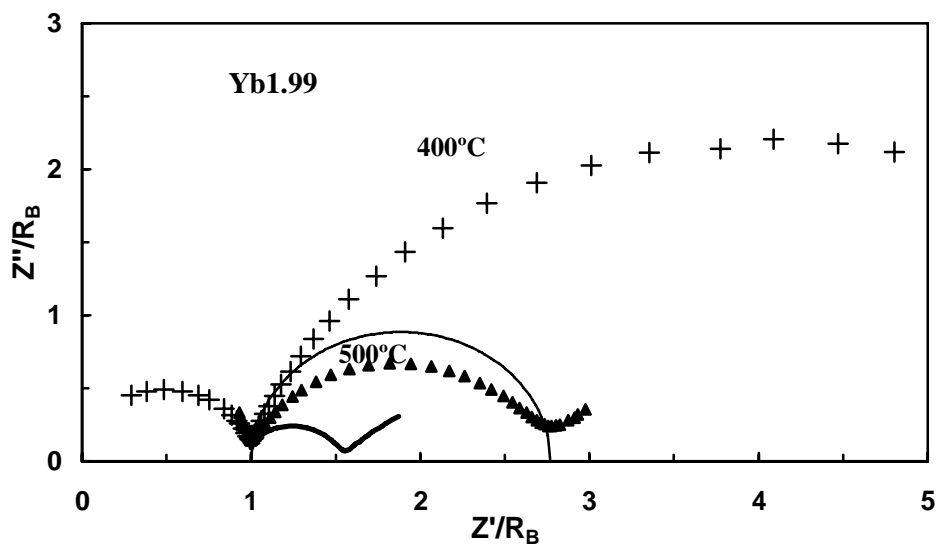


Fig. 3.9 Espectros de impedância normalizados obtidos para Yb1.99 a 400°C e 500°C. Um semi-círculo é desenhado para mostrar que o arco da fronteira de grão (a 500°C) está achatado.

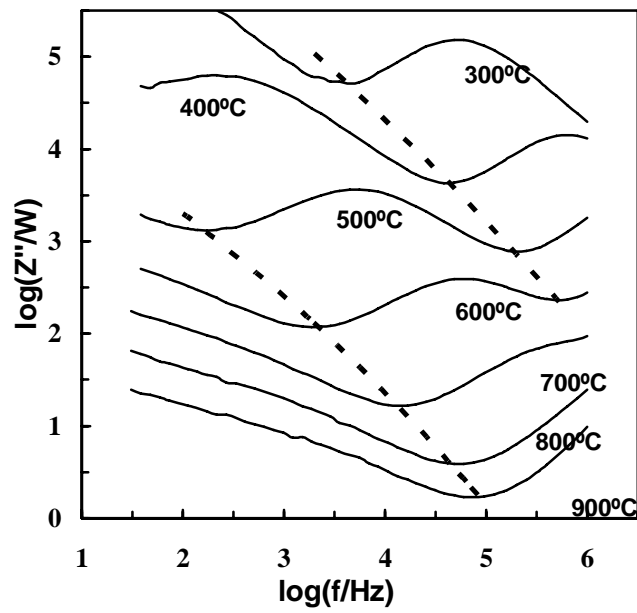


Fig. 3.10 Dependência de Z'' com a frequência para $\text{Yb}_{1.99}\text{Ti}_{2.01}\text{O}_{7.005}$ às temperaturas de 300°C a 900°C.

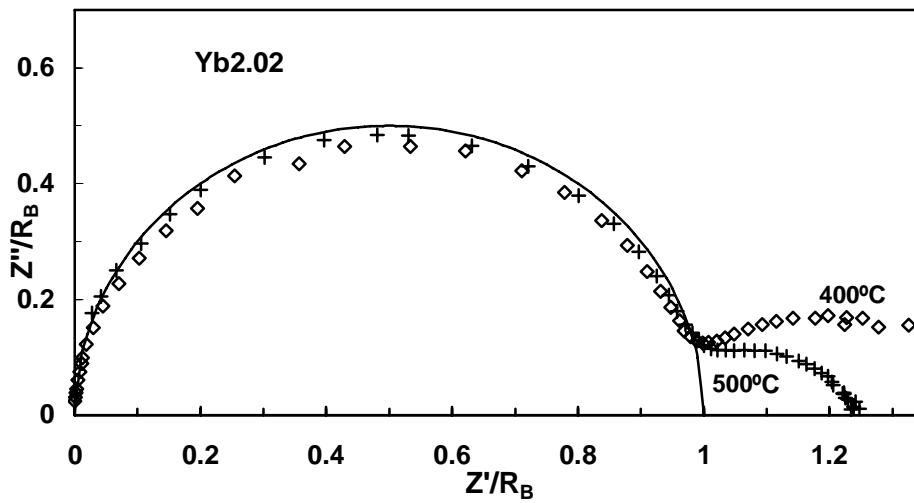


Fig. 3.11 Espectros de impedância normalizados obtidos para $\text{Yb}_{2.02}\text{Ti}_{1.99}\text{O}_{6.99}$ a 400°C e 500°C. Um semi círculo é desenhado para mostrar que o comportamento do interior de grão é próximo de um circuito ideal RC

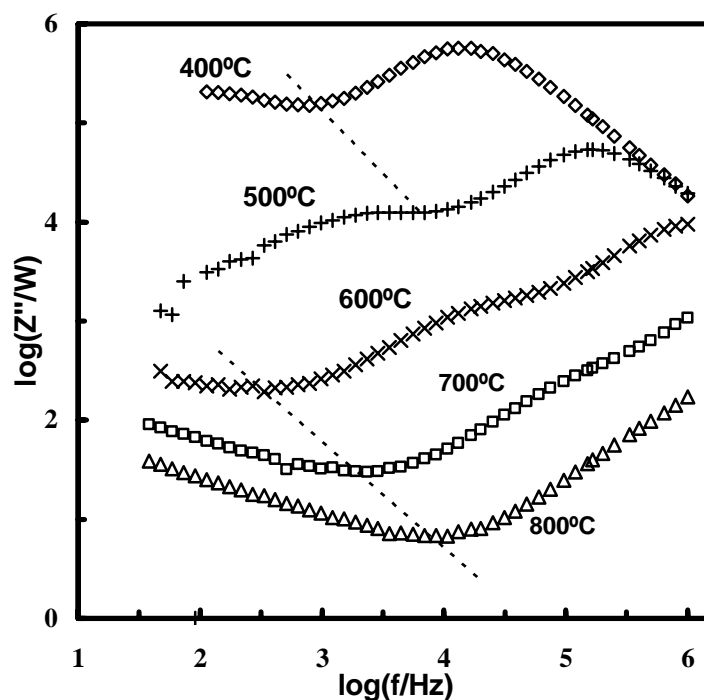


Fig. 3.12 Dependência de Z'' com a frequência para $\text{Yb}_{2.02}\text{Ti}_{1.99}\text{O}_{6.99}$ às temperaturas de 400°C a 800°C.

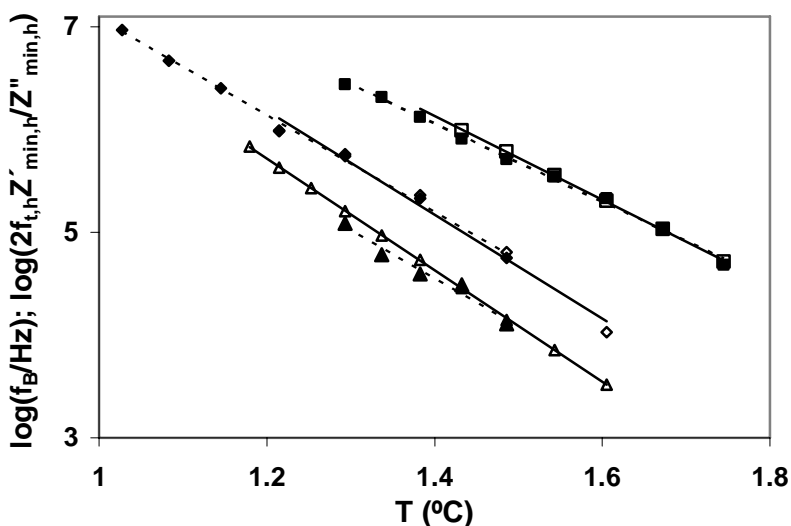


Fig. 3.13 Frequência de relaxação do interior do grão Bulk $f_v=(2\pi C_v R_v)^{-1}$ obtidos dos parâmetros de ajuste dos espectros de impedância (símbolos abertos) e como $2f_1 Z'_{\min,r}/Z''_{\min,h}$ (símbolos fechados). Os triângulos são para a amostra $\text{Yb}_{2.02}$, diamantes para Stoich, e quadrados para $\text{Yb}_{1.99}$.

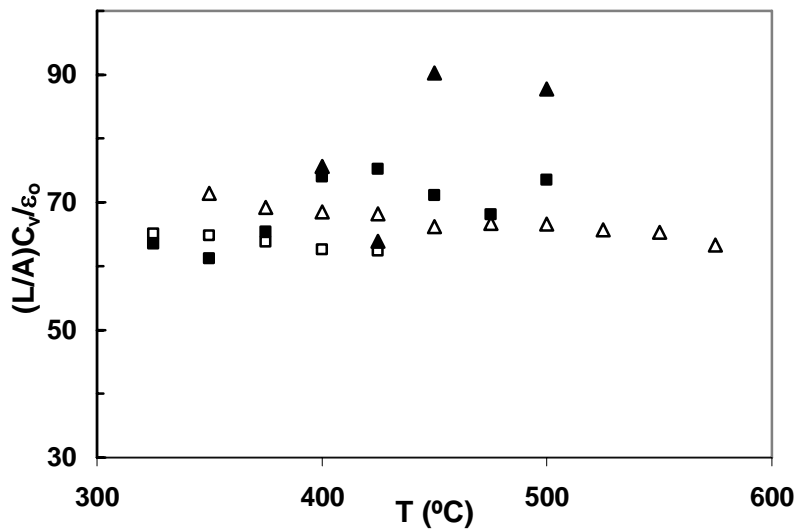


Fig. 3.14 Valores da constante dielétrica extraídos da capacitância do interior do grão (símbolos abertos). Os símbolos fechados mostram os resultados correspondentes obtidos da localização do ponto de mínimo da impedância imaginária, $0.25Z''_{\min}/[\pi f_{t1}(Z'_{\min})^2]$. Os triângulos são para a amostra $\text{Yb}_{2.02}\text{Ti}_{1.98}\text{O}_{6.99}$ e os quadrados para $\text{Yb}_{1.99}\text{Ti}_{2.01}\text{O}_{7.005}$.

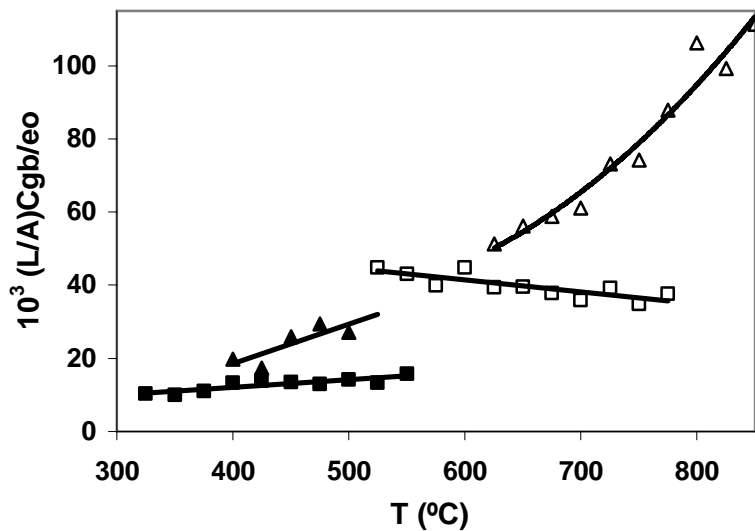


Fig. 3.15 Dados da capacitância do interior do grão estimados dos mínimos de Z'' e frequência de transição correspondente para $\text{Yb}_{2.02}$ (triângulos) e $\text{Yb}_{1.99}$ (quadrados). Os símbolos fechados são baseados nos mínimos na faixa de alta frequência, i.e., $C_{fg} \approx (\pi f_{t1} Z''_{\min,h})^{-1}$, e símbolos abertos são baseados no mínimo na faixa de baixas frequência, i.e., $0.25Z''_{\min,L}/[\pi f_{t,L}(Z'_{\min,L}-Z'_{\min,h})^2]$.

Referências

1. C. Kleinlogel, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, (2000), 135,1-4, 567.
2. N. Yamaoka, T. Matsui, Properties of SrTiO_3 -based boundary layer capacitors. In *Advances in Ceramics, Vol. I, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics*, ed. L. M. Levinson and D. C. Hill, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981, pp. 232-41.
3. I. Denk, J. Claus, J. Maier, *Electrochem. Soc.*, (1997), 144, 3526.
4. J. Fleig, J. Maier, *Electrochem. Soc.*, (1998), 145, 2081.
5. J.C.C. Abrantes, J.A. Labrincha, J.R. Frade, *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2000), 20, 1603-1609
6. J.C.C. Abrantes, J.A. Labrincha, J.R. Frade, *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2002), 22, 1683.
7. J. Szala, J. Cwajna, *Acta Stereol.*, (1999), 18, 89.
8. M. Coster, and J.L. Chermant, *Acta Stereol.*, (1999), 18, 283.
9. V.V. Mitic, Z.S. Nikolic, I. Mitrovic, B. Jordovic, V. Brankov, *Image Anal. Stereol.*, 2001, 20, 231-277.
10. V.M. Carle, U.Schafer, U. Taffner, F. Predel, R. Telle, G. Petzow, *Prakt. Met.*, (1991), 28, 359.
11. U. Schafer, H. Schubert, V.M. Carle, U. Taffner, F. Predel, G. Petzow, *Prakt. Met.*, (1991), 28, 469.
12. F. Predel, J.P. Bazin, V.M. Carle, U. Schafer, H. Schubert, U. Taffner, R. Telle, G. Petzow, *Prakt. Met.*, (1991), 28, 543.
13. U. Taffner, V.M. Carle, U. Schafer, F. Predel, G. Petzow, *Prakt. Met.*, (1991), 28, 593.
14. U. Taffner, H. Jaeger, V.M. Carle, U. Taffner F. Predel, G. Petzow, *Prakt. Met.*, (1991), 28, 633.
15. V.M. Carle, B. Trippel, U. Taffner, H. Jaeger, U. Taffner, U. Schafer, F. Predel, R. Telle, G. Petzow, *Prakt. Met.*, (1991), 28, 55.
16. D. Hull, *Fractography: Observing, measuring and interpreting fracture surface topography*, Cambridge University Press, Cambridge, (1999).
17. A.L. Horovistiz, J.R. Frade, L.R.O. Hein, *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2004), 24 619.
18. Russ, J. C., *Computer assisted microscopy—The measure and analysis of images*. Plenum Press, New York, (1990).
19. R. C. Gonzalez, R. E. Woods, *Digital image processing*, 2nd ed. Addison-Wesley

- Publishing Company Inc, Reading, (1992).
20. S. Inoué, K. R. Spring, Video microscopy—Fundamentals. Plenum Press, New York, (1987).
 21. A. Celli, A. Tucci, L. Esposito, C. Palmonari, J. Eur. Ceram. Soc., (2003), 23, 469.
 22. B. Mussler, M.V. Swain, N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., (1982), 65, 566.
 23. Chinga, G., <http://rsb.info.nih.gov/ij/plugin/waveness-roughness.html>.
 24. J.W. Müller, J. Res. Natl. Stand. Technol., (2000), 105, 551.
 25. K.J. Kurzydłowsky, B. Ralph, The quantitative description of microstructure of materials, CRC Press, Boca Raton, (1995), 245 p.
 26. American Society for Testing Materials. Standard test method for determining average grains size using semiautomatic and automatic image analysis. ASTM E1382-97.
 27. S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, S. Rajendran, J. Drennan, Solid State Ionics, (1998), 109, 167
 28. I.R. Gibson, G.P. Dransfield, J. T. S. Irvine, Journal of Materials Science, (1998), 33, 4297.
 29. D.Z. Florio, R. Muccillo, Solid State Ionics, (1999), 123, 301.
 30. J. Van herle, R.V. Cavieres, D. Akyuz, K. Barthel, Journal of the European Ceramic Society, (2001), 21, 1851.
 31. M.J. Jorgensen, S. Primdahl, C. Bagger, M. Mogensen, Solid State Ionics, (2001), 139, 1.
 32. B. Kumar, C. Chen C. Varanasi, J. P. Fellner Journal of Power Sources, (2005), 140, 12.
 33. M. Kleitz, L. Dessemond, M. C. Steil, Solid State Ionics, (1995), 75, 107.
 34. M. Kleitz, M. C. Steil, Journal of the European Ceramic Society, (1997), 17, 819.
 35. M. Benkaddour, M. C. Steil, M. Drache, P. Conflant, Journal of Solid State Chemistry, (2000), 155, 273.
 36. M. Benkaddour, P. Conflant, M. Drache, M. C. Steil, Solid State Ionics, (2002), 146, 175.
 37. B.C.H. Steele, Solid State Ionics, (2000), 129, 95.
 38. C. Tian, S. W. Chan, Solid State Ionics, (2000), 134, 89.
 39. S. Georges, Etude de nouveaux conducteurs par ions O²⁻ dérivés de La₂Mo₂O₉,

- (2003), Tese de Doutoramento, Lê Mans, Université du Maine.
40. F. Meyer, S. Beucher, *Journal of Visual Communication and Image Representation*, (1990), 1, 1, 21.
41. D. Sinclair, A. West, *J. Appl. Phys.*, (1989), 66, 3850.
42. J.C.C. Abrantes, J.A. Labrincha, J.R. Frade, *Mater. Res. Bull.*, (2000), 35 955; *ibid* 965.
43. J.C.C. Abrantes, A. Levchenko, A.V. Shlyakhtina, L.G. Shcherbakova, A.L. Horovistiz, D.P. Fagg, J.R. Frade, *Solid State Ionics*, (2006), 177, 1785.

4. Materiais com Acentuada Não-Estequiometria $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$

Os pirocloros são condutores de ião de oxigénio intrínsecos. Estes materiais mostram uma considerável variedade de propriedades e aplicações, ajustáveis por alterações de composição, incluindo acentuados desvios da razão estequiométrica, isto é $A:B \neq 1:1$. Outras modificações de composição também podem originar condução predominantemente tipo-p ou tipo-n. Isto torna possível um projecto de célula de combustível monolítica, no qual o cátodo, electrólito e ânodo são mecânica e quimicamente compatíveis como consequência de serem obtidos a partir da mesma composição base de pirocloro, com aditivos adequados para otimizar a condutividade iónica do electrólito ou para promover condutividade electrónica para os eléctrodos. O mais alto nível de condutividade em materiais à base de pirocloros encontrado até agora foi para o $\text{Gd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-d}$ com $x \approx 0.2$ [1,2]. A incorporação de cálcio na rede de $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-d}$ aumenta a condutividade electrónica tipo-p e diminui a contribuição do tipo-n [1]. No capítulo de introdução, a Fig 1.21 mostra a comparação entre diversos tipos de pirocloros e a zircónia estabilizada. Em ar, o número de transferência de electrões do sistema $(\text{Gd,Ca})_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-d}$ é próximo do limite superior aceitável para electrólitos sólidos [3], porém o seu transporte iónico é mais baixo do que a zircónia estabilizada. Por isso, a aplicação mais provável desses pirocloros poderá ser como camada protectora aplicada sobre electrólitos sujeitos a degradação em atmosferas redutoras (p.e. materiais à base de LaGaO_3 ou CeO_2). Os seus coeficientes de expansão térmica possibilitam a compatibilidade com estes materiais.

Neste capítulo foi feito um estudo de materiais do tipo $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ baseado nas análises estrutural, microestrutural e de propriedades de transporte, procurando uma correlação entre estas. A análise estrutural foi realizada por difracção de Raios-X para verificação da presença de fases nas composições, bem como a evolução do parâmetro de rede com a composição. Já, com o refinamento de Rietveld, observou-se o efeito induzido pela substituição parcial do Ti no lugar da Yb e vice-versa. Ambas as substituições promovem a redução da diferença entre RA e o RB médio na composição. Outro facto observado foi o efeito da taxa de arrefecimento na desordem de distribuição dos catiões. Os resultados também sugerem que a composição nominal $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ é provavelmente a

que sofre maior modificação estrutural. Através dos espectros Raman, observou-se o aparecimento de algumas bandas vibracionais que confirmaram a evolução do pirocloro para fluorite consoante a substituição parcial em direcção a Yb.

A microestrutura foi detalhadamente estudada por microscopia quantitativa, com as ferramentas apresentadas e discutidas no Capítulo 3. Observou-se que a variação na composição exerce efeitos determinantes no desenvolvimento microestrutural, especialmente para composições e temperaturas próximas do eutético, onde pode ocorrer formação de fase líquida. Algumas amostras apresentaram microestruturas porosas, com baixa conectividade dos grãos, decorrente, por exemplo, de temperatura de sinterização insuficiente ou heterogeneidade dos tamanhos de partículas dos pós percursores, reduziram muito a condutividade.

As propriedades de transporte foram estudadas por espectroscopia de impedância e condutividade em função da pressão parcial de oxigénio e os resultados mais relevantes indicam que a condutividade iónica destes materiais pode ser melhorada pelas mudanças composicionais, incluindo desvios da razão nominal Yb:Ti, combinada com a optimização da sinterização a altas temperaturas. O excesso de Yb deveria actuar como aditivo do tipo aceitador, com um aumento do transporte iónico, suprimindo a contribuição electrónica e estendendo o domínio electrolítico. Contudo, os resultados para amostras com um ligeiro excesso de Yb sugerem decréscimo de condutividade iónica relativamente à composição nominalmente estequiométrica. De facto, os valores mais elevados de condutividade em ar foram obtidos para amostras com ligeiro excesso de Ti, apesar do seu carácter dador. O aumento da condutividade electrónica nas composições com excesso de Ti é também menor do que o esperado. Estes efeitos podem ser explicados pela significativa diferença estrutural entre as composições estequiométrica e não estequiométrica. As questões microestruturais também justificam alguma falta de coerência do comportamento da condutividade em função da composição. Além do mais a dependência das propriedades de transporte com a história térmica é mais significativa na composição estequiométrica.

4.1. Caracterização estrutural

Neste tópico foi feito um estudo da evolução da desordem de distribuição catiónica em algumas composições do sistema $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ em função, tanto das alterações na razão Yb:Ti, quanto da manipulação da história térmica. Foi utilizada a difracção de Raios-X para confirmar a estrutura das composições e determinar os respectivos parâmetros de rede, bem como para averiguar a eventual existência de segundas fases. A distribuição dos defeitos catiónicos nas posições de rede foi analisada por refinamento de Rietveld. A espectroscopia Raman foi escolhida como ferramenta analítica complementar.

4.1.1. Caracterização por difracção de raio-X

Conforme descrito no Capítulo 2 descreveram-se ensaios de difracção de Raios-X efectuados em todas as composições. Os padrões são característicos de materiais pirocloros sem aparente formação de segundas fases. Os difractogramas apresentam picos com largura estreita, característicos de amostras cristalinas com tamanhos de grão bem acima da gama nanométrica. A sequência da Fig. 4.1 mostra alguns exemplos dos difractogramas das composições desta série. A dependência do parâmetro de rede com a composição (Fig. 4.2) parece confirmar que as composições são monofásicas.

4.1.2. Evidência de alterações estruturais por espectroscopia Raman

Foram escolhidas para a investigação da evolução estrutural amostras por espectroscopia Raman as composições Stoich, Yb_{2.1}, Yb_{2.18} e Yb_{1.868}. As bandas do espectro Raman observadas são indicadas na Fig. 4.3. O factor de grupo correspondente ao pirocloro cúbico $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}(1)_6\text{O}(2)$ é O_h . A posição de simetria é D_{3d} para os iões A e B, C_{2v} para o ião O(1) e T_d para o ião O(2) [4,5].

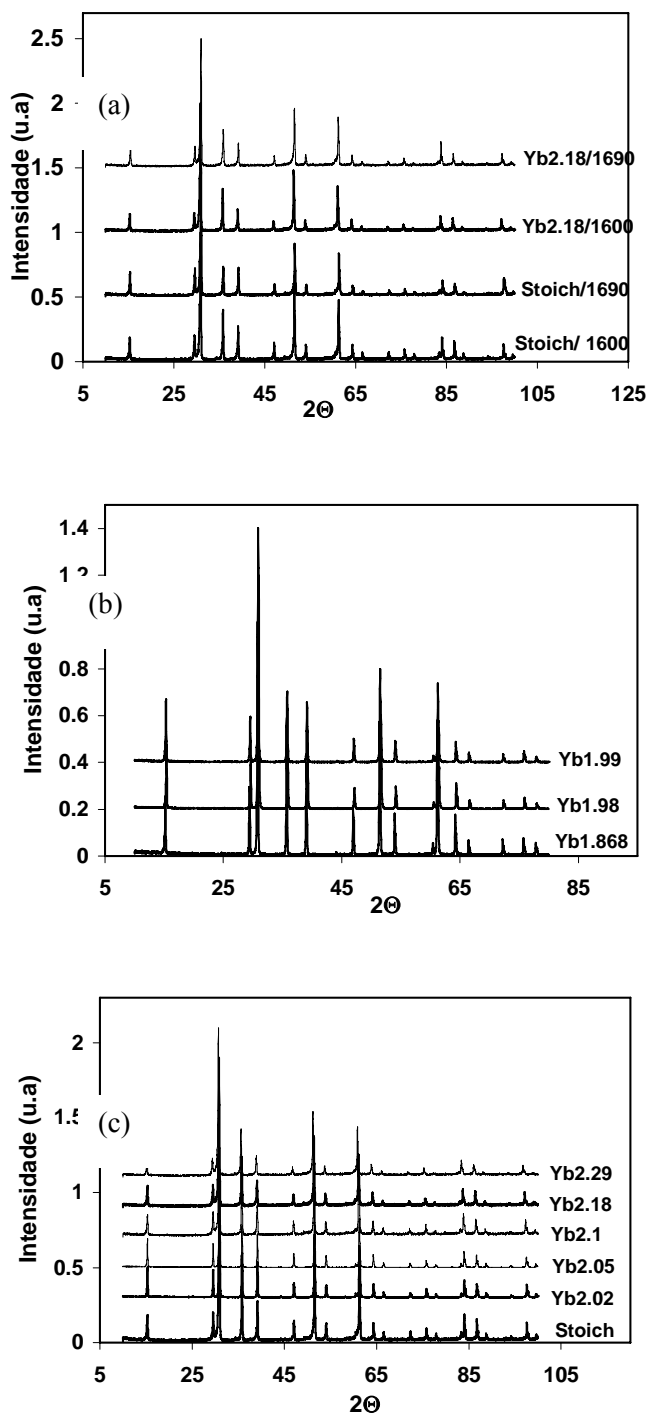


Fig. 4.1 Sequência de difractogramas de Raios-X das composições à base de $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$: (a) Stoich e Yb_{2.18} sinterizados a 1600°C e 1690°C (b) Yb_{1.868}, Yb_{1.98}, Yb_{1.99} sinterizados a 1600°C e (c) Stoich, Yb_{2.02}, Yb_{2.05}, Yb_{2.1}, Yb_{2.18} e Yb_{2.29} sinterizadas a 1600°C. Todas as composições foram arrefecidas a 1°C/min.

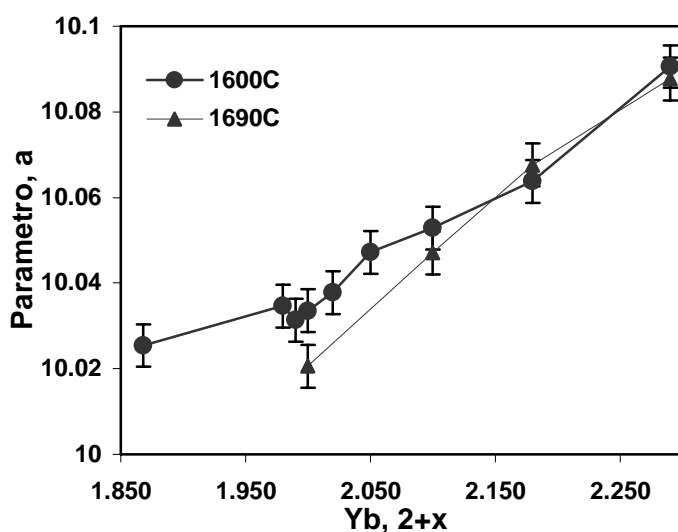


Fig. 4.2 Dependência do parâmetro de rede de materiais $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ com o desvio de estequiometria x para as temperaturas de sinterização 1600°C e 1690°C . Todas as amostras foram arrefecidas a $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Há evidências de que as forças de campo, determinadas no caso do Ti, Zr e Sn na posição B em diversas séries de pirocloro sejam essencialmente transferíveis de uma série de pirocloro para outra [6]. Desse modo, a atribuição das bandas vibracionais observadas para espécies de simetria previstas é feita por comparação com resultados de outros trabalhos da literatura [4,5,6]

Observa-se, neste caso, que os picos 295 cm^{-1} e 520 cm^{-1} nos espectros Raman são os mais sensíveis às modificações nas composições. Estes picos estão presentes nos pirocloros e ausentes nas fluorites. Portanto, as modificações na composição química promovem alterações estruturais, nomeadamente, as composições $\text{Yb}_{2.1}$ e $\text{Yb}_{2.18}$ mostram sistematicamente um decréscimo de intensidade e área de pico. Isto indica que conforme se aumenta o teor de Yb na posição A acentua-se a transição ordem→desordem na distribuição catiónica. A Fig. 4.4 mostra a evolução destes dois picos após a normalização para estes picos.

Outras duas bandas previstas pela análise do factor de grupo pirocloro são as bandas localizadas a cerca de 595 e 520 cm^{-1} . Essas bandas, porém são fracas e não são distintas e é possível relacioná-las a eventual presença de impurezas.

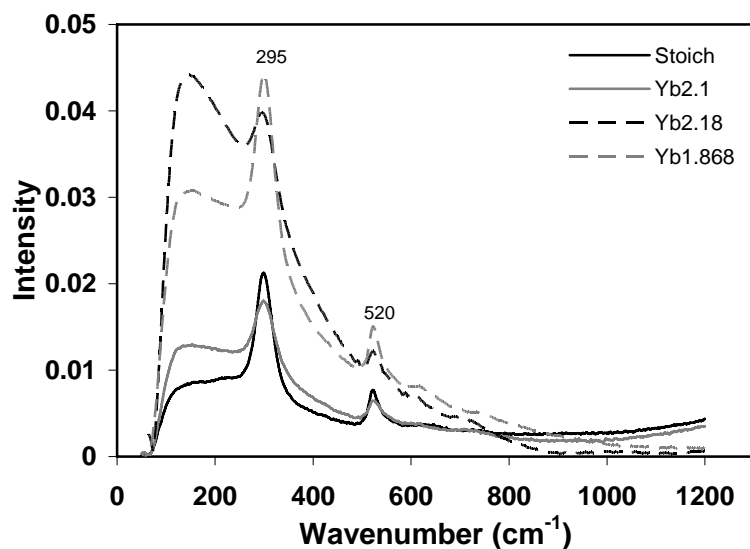


Fig. 4.3 Espectros Raman obtidos para a série $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ sinterizados a 1600°C com taxa de arrefecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$: (a) Stoich, (b) Yb2.1, (c) Yb2.18, (d) Yb1.868

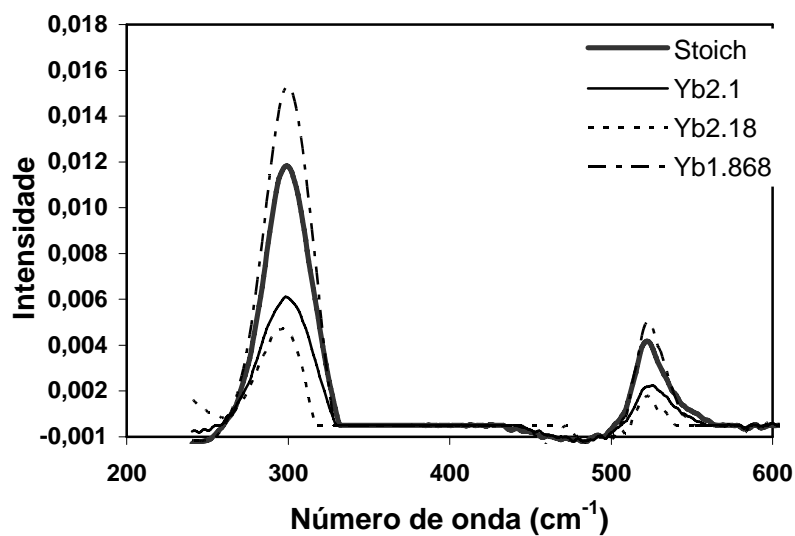
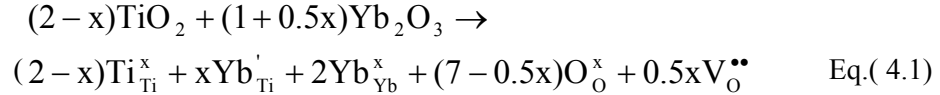


Fig. 4.4 Espectros Raman após normalização para retirar o *background*.

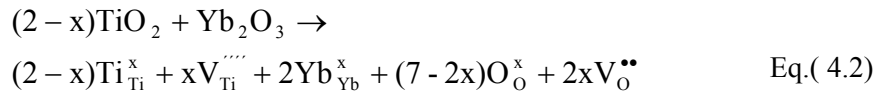
4.1.3. Refinamento de Rietveld

O conjunto de tabelas a seguir mostram os resultados do refinamento de Rietveld para as composições Stoich (com taxas de arrefecimento 1, 3 e 10°C/min), Yb_{2.18} (com taxas de arrefecimento 1 e 10°C/min) e Yb_{1.868} (com taxa de arrefecimento 1°C/min) A partir do refinamento para a composição estequiométrica (Tabela 4.1, Tabela 4.2 e Tabela 4.3) observa-se que a taxa mais alta de arrefecimento apresenta a mais alta desordem (alta concentração de defeitos de *anti-site*) para o caso da composição estequiométrica. A fracção de ocupação de *anti-site* cresce de cerca de 0,7% para 1,4% com o aumento da taxa de arrefecimento de 1°C/min para 10°C/min. Isto sugere que um arrefecimento rápido induz o congelamento dos defeitos de alta temperatura, mantendo uma concentração de defeitos superior à concentração de equilíbrio à temperatura de trabalho. Fagg *et.al*, também assumiram que o arrefecimento rápido contribuiu para evitar a ordem na rede catiónica e consequentemente a formação de fase pirocloro [7].

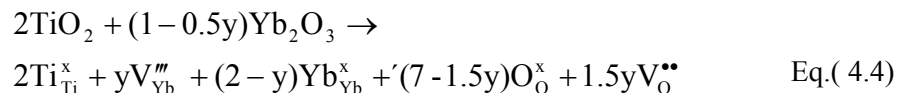
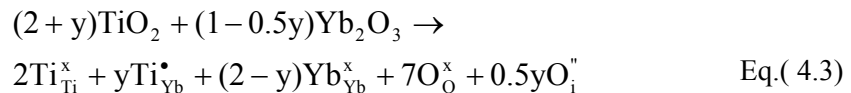
Nas composições com razão Yb:Ti>1:1, sem formação de segundas fases, pode admitir-se a transferência parcial do excesso de Yb³⁺ para a posição de Ti⁴⁺ (hipótese A) ou compensação com lacunas de Ti⁴⁺ (hipótese B), de acordo com:



e



Do mesmo modo, composições com razão Yb:Ti<1:1 podem ser interpretadas de acordo com duas hipóteses alternativas, isto é, admitindo que o excesso de Ti⁴⁺ pode estar localizado nas posições do Yb³⁺, por incorporação do excesso de oxigénio em posições intersticiais (O3) ou com formação de lacunas de Yb³⁺, de acordo com:



As hipóteses mais prováveis podem ser seleccionadas tendo em conta os resultados do refinamento estrutural. No caso das composições não estequiométricas com excesso de Ti, uma das posições (B em $\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{7+d}$) é inteiramente ocupada por catiões Ti, e a outra posição contém ambos os catiões A e B. Portanto, a compensação do desvio de estequiometria é efectuado com catiões estranhos (Ti^{4+}) na posição A (Eq.4.3) em detrimento da formação de lacunas de Yb^{3+} . O mesmo raciocínio dever ser feito para composições não estequiométricas com excesso de Yb (Tabela 4.4 e Tabela 4.5), cujos resultados sugerem predominio da inserção parcial de Yb^{3+} em posições de Ti^{4+} e formação de lacunas de oxigénio, em detrimento da formação de lacunas de Ti^{4+} . Portanto, no caso das composições não estequiométricas, há inevitavelmente defeitos numa das posições (16c ou 16d). Paralelamente a estes defeitos resultantes da alteração deliberada de estequiometria, poderia ocorrer também alguma contribuição de defeitos de *anti-site* devido a mistura parcial. Neste caso a fórmula química seria $(\text{Yb}_{2-x-y}\text{Ti}_{x+y})(\text{Ti}_{2-y}\text{Yb}_y)\text{O}_{7+d}$.

Na prática, o refinamento estrutural sugere que esta contribuição de *anti-site* é desprezável. Porém, o refinamento da composição Yb1.868 apresenta factores de fiabilidade mais altos do que seria de se aceitar para um bom refinamento (Tabela 4.6). É provável dessa forma, que possam existir, nesta amostra, vestígios de segunda fase.

Tabela 4.1 Coordenadas atómicas e parâmetros térmicos isotrópicos (B_{iso}) para composição $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ arrefecida a taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Grupo espacial $Fd-3m$; parâmetro de rede: $a = 10,03354(7)$ Å. Factores de confiabilidade: $R_p = 10,5\%$, $R_{\text{wp}} = 14,1\%$. Fórmula química obtida pelo refinamento: $(\text{Yb}_{1,986}\text{Ti}_{0,014})(\text{Ti}_{1,986}\text{Yb}_{0,014})\text{O}_7$

Átomo	Posição	Ocupação	X	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Yb(1)	16d (0 0 0)	0,993(1)	0	0	0	0,17(2)
Ti(1)	16d(0 0 0)	0,007(1)	0	0	0	0,17(2)
Ti(2)	16c (1/2 1/2 1/2)	0,993(1)	0,5	0,5	0,5	0,40(5)
Yb(2)	16c (1/2 1/2 1/2)	0,007(1)	0,5	0,5	0,5	0,40(5)
O(1)	48f(1/8 1/8 1/8)	1	0,125	0,125	0,125	1,00
O(2)	8b(x 1/8 1/8)	1	0,4345(5)	0,125	0,125	1,00

Tabela 4.2 Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos (B_{iso}) para composição $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ arrefecida a taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Grupo espacial $Fd-3m$; parâmetro de rede $a = 10,03497(8)$ Å. Factores de confiabilidade: $R_p = 11,0$ %, $R_{\text{wp}} = 14,5\%$. Fórmula química obtida pelo refinamento: $(\text{Yb}_{1,972}\text{Ti}_{0,028})(\text{Ti}_{1,972}\text{Yb}_{0,028})\text{O}_7$

Átomo	Posição	Ocupação	X	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Yb(1)	16d (0 0 0)	0,986(1)	0	0	0	0,13(2)
Ti(1)	16d (0 0 0)	0,014(1)	0	0	0	0,13(2)
Ti(2)	16c (1/2 1/2 1/2)	0,986(1)	0,5	0,5	0,5	0,55(5)
Yb(2)	16c(1/2 1/2 1/2)	0,014(1)	0,5	0,5	0,5	0,55(5)
O(1)	48f(1/8 1/8 1/8)	1	0,125	0,125	0,125	1,00
O(2)	8b(x 1/8 1/8)	1	0,4311(6)	0,125	0,125	1,00

Tabela 4.3 Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos (B_{iso}) para composição $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ arrefecida a taxa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Grupo espacial $Fd-3m$; parâmetro de rede: $a = 10,03373(7)$ Å. Factores de confiabilidade: $R_p = 9,56$ %, $R_{\text{wp}} = 13,3\%$. Fórmula química obtida pelo refinamento: $(\text{Yb}_{1,974}\text{Ti}_{0,026})(\text{Ti}_{1,974}\text{Yb}_{0,026})\text{O}_7$

Átomo	Posição	Ocupação	X	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Yb(1)	16c (0 0 0)	0,987(1)	0	0	Z	0,26(2)
Ti(1)	16c (0 0 0)	0,013(1)	0	0	0	0,26(2)
Ti(2)	16d (1/2 1/2 1/2)	0,987(1)	0,5	0,5	0,5	0,63(5)
Yb(2)	16d (1/2 1/2 1/2)	0,013(1)	0,5	0,5	0,5	0,63(5)
O(1)	8a(1/8 1/8 1/8)	1	0,125	0,125	0,125	1,00
O(2)	48f(x 1/8 1/8)	1	0,4322(5)	0,125	0,125	1,00

Tabela 4.4 Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos (B_{iso}) para composição $\text{Yb}_{2,18}\text{Ti}_{1,82}\text{O}_{6,91}$ arrefecida a taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Grupo espacial $Fd-3m$; parâmetro de rede: $a = 10,0727(2)$ Å. Factores de confiabilidade: $R_p = 9,28\%$, $R_{\text{wp}} = 12,7\%$, $R_{\text{Bragg}} = 6,77\%$. Fórmula química obtida pelo refinamento: $(\text{Yb}_{2,00}\text{Ti}_{0,00})(\text{Ti}_{1,82}\text{Yb}_{0,18})\text{O}_7$.

Átomo	Posição	Ocupação	X	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Yb(1)	16d (0 0 0)	1,0000(2)	0	0	0	0,81(3)
Ti(1)	16d (0 0 0)	0,0000(2)	0	0	0	0,81(3)
Ti(2)	16c (1/2 1/2 1/2)	0,9100(2)	0,5	0,5	0,5	1,12(8)
Yb(2)	16c (1/2 1/2 1/2)	0,0900(2)	0,5	0,5	0,5	1,12(8)
O(1)	48f(1/8 1/8 1/8)	0,76944(1)	0,125	0,125	0,125	1,00(20)
O(2)	8b(x 1/8 1/8)	1,000(20)	0,125	0,125	0,125	1,00(20)

Tabela 4.5 Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos (B_{iso}) para composição $\text{Yb}_{2,18}\text{Ti}_{1,82}\text{O}_{6,91}$ arrefecida a taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Grupo espacial $Fd-3m$; parâmetro de rede: $a = 10,07360(8)$ Å. Factores de confiabilidade: $R_p = 10,2\%$, $R_{\text{wp}} = 13,7\%$. Fórmula química obtida pelo refinamento: $(\text{Yb}_{2,00}\text{Ti}_{0,00})(\text{Ti}_{1,82}\text{Yb}_{0,18})\text{O}_7$.

Átomo	Posição	Ocupação	X	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Yb(1)	16d (0 0 0)	1,000(2)	0	0	0	0,68(2)
Ti(1)	16d (0 0 0)	0,000(2)	0	0	0	0,68(2)
Ti(2)	16c (1/2 1/2 1/2)	0,910(2)	0,5	0,5	0,5	1,10(5)
Yb(2)	16c (1/2 1/2 1/2)	0,090(2)	0,5	0,5	0,5	1,10(5)
O(1)	48f(1/8 1/8 1/8)	0,77(3)	0,125	0,125	0,125	1,00
O(2)	8b(x 1/8 1/8)	1,00(3)	0,4243(6)	0,125	0,125	1,00

Tabela 4.6 Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos (B_{iso}) para composição $\text{Yb}_{1,868}\text{Ti}_{2,132}\text{O}_{7,066}$ arrefecida a taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Grupo espacial $Fd-3m$; parâmetro de rede: $a = 10,03155(12)$ Å. Factores de confiabilidade: $R_p = 12,6\%$, $R_{wp} = 16,5\%$. Fórmula química obtida pelo refinamento $(\text{Yb}_{1,870}\text{Ti}_{0,130})(\text{Ti}_{2,000}\text{Yb}_{0,000})\text{O}_{7,066}$

Átomo	Posição	Ocupação	X	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Yb(1)	16d (0 0 0)	0,935(2)	0	0	0	0,31(2)
Ti(1)	16d (0 0 0)	0,065(2)	0	0	0	0,31(2)
Ti(2)	16c (1/2 1/2 1/2)	1,001(2)	0,5	0,5	0,5	0,52(5)
Yb(2)	16c (1/2 1/2 1/2)	-0,001(2)	0,5	0,5	0,5	0,52(5)
O(1)	48f(1/8 1/8 1/8)	1	0,125	0,125	0,125	1,00
O(2)	8b(x 1/8 1/8)	1	0,4272(6)	0,125	0,125	1,00
O(3)	8a(3/8 1/8 1/8)	0,065	0,375	0,125	0,125	1,00

De acordo com Shlyakhtina *et.al* o decréscimo dos picos (311) e (331) poderá relacionar-se com o início da transformação de pirocloro em fluorite [8]. As Fig. 4.5 e Fig. 4.6 demonstram mudanças na estrutura do pirocloro do sistema $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$, sintetizados a 1600°C . Existe um decréscimo sistemático destas linhas de intensidade para as composições Yb2.1 e Yb2.18, da Fig. 4.5, relativamente à reflexão (222), que indica uma transformação de ordem-desordem. Este resultado está em concordância com os resultados obtido na espectroscopia Raman. O mesmo pode ser dito com relação a composição estequiométrica com diferentes taxas de arrefecimento (Fig. 4.6).

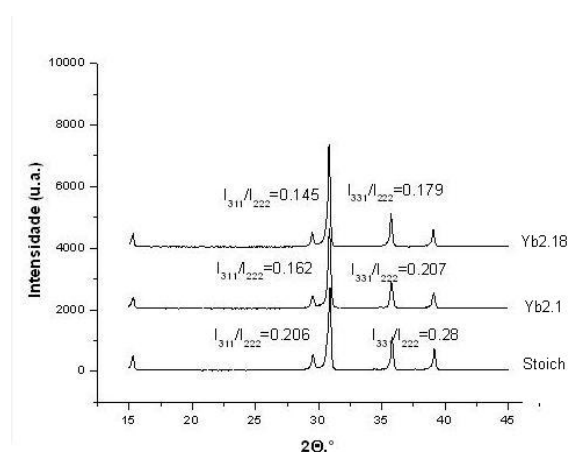


Fig. 4.5 Padrões de difração de Raios-X com comparações das linhas de intensidade (311) e (331) entre as composições estequiométrica, Yb2.1 e Yb2.18, sinterizados a 1600°C com taxa de arrefecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

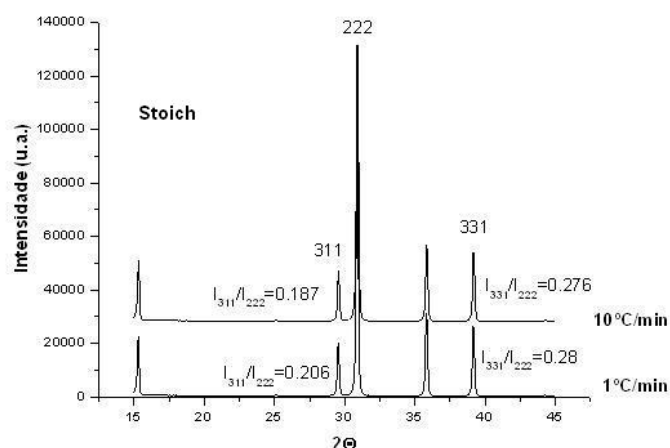


Fig. 4.6 Padrões de difração de Raios-X com comparações das linhas de intensidade (311) e (331) entre as composições estequiométricas sinterizadas a 1600°C com diferentes taxas de arrefecimento com $x=0$ a 1°C/min, e 10°C/min

4.2. Caracterização microestrutural

4.2.1. Morfologia dos grãos e fração porosa

As amostras ricas em Yb sinterizadas à 1600°C e 1690°C apresentaram densidades relativas perto de 100% para cada composição. Já as amostras sinterizadas a 1400°C mostram superfícies bastante porosas, provavelmente devido a baixa temperatura de sinterização. As micrografias foram obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) e microscopia óptica (Fig. 4.8). Foi realizada uma rotina de processamento e análise de imagens e utilizados os parâmetros estatísticos para descrição do comportamento das microestruturas, conforme se detalhou no capítulo anterior. Os resultados são exibidos na sequência das Figs. 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 e Tabela 4.7. Observa-se que os tamanhos médios dos grãos das amostras mais ricas em Yb aumentam de 3-4 μm para 8 μm com a subida da temperatura de sinterização de 1600°C para 1690°C. Amostras estequiométricas mostram uma dependência mais acentuada com a temperatura de sinterização, com tamanho médio de grão acima de cerca de 20 μm quando sinterizadas a 1690°C. Isto sugere formação de fase líquida durante a sinterização, conforme ilustram alguns pontos do que aparentemente é a fase líquida (Fig. 4.8b). Além disso, o diagrama de fase proposto para o

sistema $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (Fig. 4.12) inclui uma reacção eutética para composições $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ ricas em TiO_2 , com uma temperatura eutética de cerca de 1610 °C, situado na gama de composições com excesso de titânia. Além disso, observa-se aumento de tamanho de grão com teores crescentes de TiO_2 , para amostras sinterizadas à mesma temperatura (1600°C) (Fig. 4.7 e 4.11).

Observa-se também que as amostras com excesso de titânia são propensas a reter maior fracção de porosidade, independentemente das variações de tamanhos de grão. (Tabela 4.7). Estes resultados sugerem que o crescimento de grão se torna mais activo do que a eliminação de porosidade residual, sendo possível observar exemplos de amostras com porosidade intragranular e isolada no meio de fronteiras de grão. O crescimento contínuo de grão para as composições ricas em TiO_2 , é coerente com o aumento de quantidade de fase líquida, de acordo com o diagrama de fases (Fig. 4.12). Em condições extremas observa-se elevado crescimento de tamanho de grão, com retenção de uma fracção crescente de porosidade (Tabela 4.7). Finalmente, não é de excluir a possibilidade da influência da desordem de distribuição catiónica nos mecanismos de densificação, tendo em conta que o excesso de titânia origina inserção de catiões relativamente pequenos ($r_{\text{Ti}}=0,605\text{Å}$) em posições de Yb^{3+} ($r_{\text{Yb}}= 0,868\text{Å}$). Neste caso, a desordem implica tensões locais tractivas). Note-se ainda a correlação entre variações de parâmetro de rede e tamanho de grão, em função da composição (Fig. 4.13) Os efeitos são muito mais óbvios no caso de amostras com excesso de titânia, isto é, quando se espera formação de fase líquida.

Além disso, a possível existência de heterogeneidades em amostras com composição nominal estequiométrica $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, implica a existência de zonas com excesso de titânia e, por isso, propensas à formação de fase líquida incipiente [9]. Por exemplo, as amostras de composição nominal estequiométrica, são as que apresentam maiores aumentos de tamanho de grão com a subida de temperatura de sinterização de 1600°C para 1690°C (Tabela 4.7). Esta variação de temperatura implica subida acima da temperatura eutética. Além disso, a elevação de temperatura pode originar um aumento significativo de desordem de distribuição catiónica, (ver tópico 4.1.3), em conformidade com os resultados obtidos para amostras com excesso de Yb (abaixo discutidos).

As microestruturas de amostras com excesso de Yb apresentam alterações consideráveis com o nível de excesso, designadamente uma tendência para decréscimo de porosidade e um decréscimo de $CV(x)$ (ver Tabela 4.7). Embora não disponhamos de informação relativa à variação de coeficiente de difusão com a desordem de distribuição catiónica nos pirocloros $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-d}$, pode admitir-se que essa desordem condicione os referidos coeficientes de difusão e, conseqüentemente, influencie os mecanismos de sinterização destes materiais. Note-se que a caracterização estrutural demonstrou, sem ambigüidades, que o excesso de Yb se traduz em ocupação parcial de posições de Ti. Esta tendência não se aplica a amostras com composição nominalmente estequiométrica, possivelmente porque a existência de heterogeneidades poderá originar fase líquida, à semelhança de amostras com excesso de titânia. Além das tensões locais compressivas provocadas pela ocupação de posições de Ti^{4+} por Yb^{3+} , as amostras com excesso de Yb podem sofrer aumento gradual de desordem da estrutura do pirocloro.

Os resultados globais apresentados na Tabela 4.7 correspondem à combinação de informação obtida a partir de diversas microestruturas, recolhidas em diversos campos de cada amostra, de modo a compensar eventuais heterogeneidades. Contudo, é igualmente importante ter em conta indicadores dessa heterogeneidade e eventuais conseqüências no desenvolvimento microestrutural e seus efeitos no comportamento eléctrico.

Na inspecção da distribuição de tamanhos de grãos utilizou-se o teste qui-quadrado com $\alpha=0,05$. Verificou-se que apenas as composições Yb2.18 sinterizadas a 1600°C e a 1690°C e Yb2.29 sinterizada a 1600°C apresentam distribuições normais. Os coeficientes de variação são apresentados na Tabela 4.7. De facto parece haver uma relação entre o coeficiente de variação e a porosidade do material, assim, quanto mais heterogénea é a distribuição de tamanho de grãos mais poroso é o sistema.

A descontinuidade no crescimento do grão, ou seja, a distribuição heterogénea de tamanhos, ocorre quando uma pequena fracção de grãos crescem muito mais que a média. Um grande crescimento de grãos às custas de uma matriz fina e uniforme, frequentemente irá exibir um crescimento proporcional a $1/dm$, onde dm é o tamanho médio do grão da matriz [10]. Durante bastante tempo acreditou-se que, se a mobilidade da fronteira é a mesma em todo lugar, grãos de elevada tamanho cresceriam a uma taxa tanto mais elevada

quanto maior for o seu tamanho, originando um alargamento da distribuição do tamanho. Análises mais recentes [11,12] indicaram que as taxas de crescimento relativas não são suficientemente diferentes para explicar o alargamento dessa distribuição de tamanhos uma vez que a mobilidade de fronteira é a mesma. Portanto conclui-se que outras causas de variação local na taxa de crescimento, tais como fases líquidas relacionadas com eutéticos ou presença de impurezas, distribuição não uniforme da porosidade, podem ser invocadas para explicar este crescimento descontínuo. Um outro factor pode ser o empacotamento não homogéneo dos pós de partida, que conduz a variação local na taxa de densificação, com regiões de densificação rápida de aglomerados, subsequentemente exibindo um crescimento de grão mais rápido. Alguns trabalhos compararam o desenvolvimento microestrutural de amostras obtidas com diferentes tipos de pós precursores e verificaram que os pós obtidos por reacção de estado sólido originam, geralmente, distribuição mais heterogénea. [13,14,15].

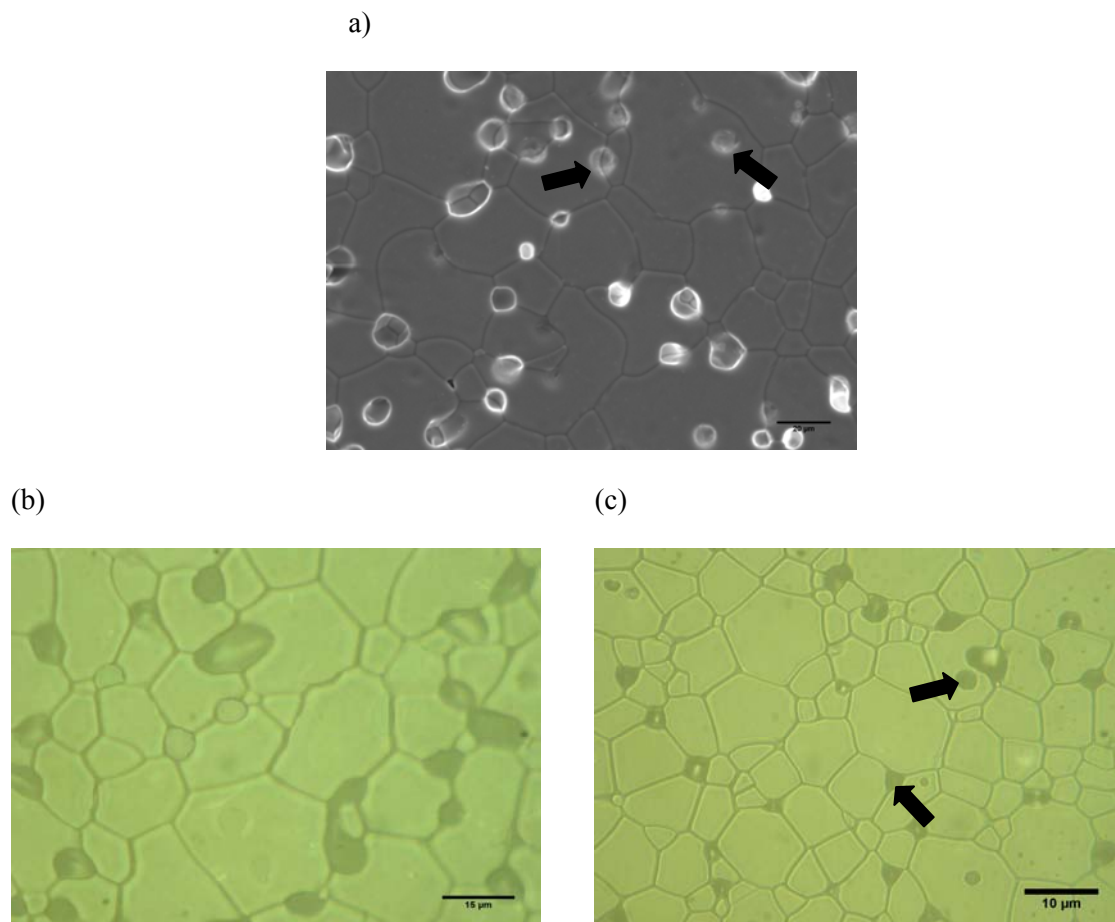


Fig. 4.7 Microestruturas das composições $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$: com: (a) $\text{Yb}_{1.868}$, (b) $\text{Yb}_{1.98}$ e (c) $\text{Yb}_{1.99}$, sinterizadas a 1600°C .

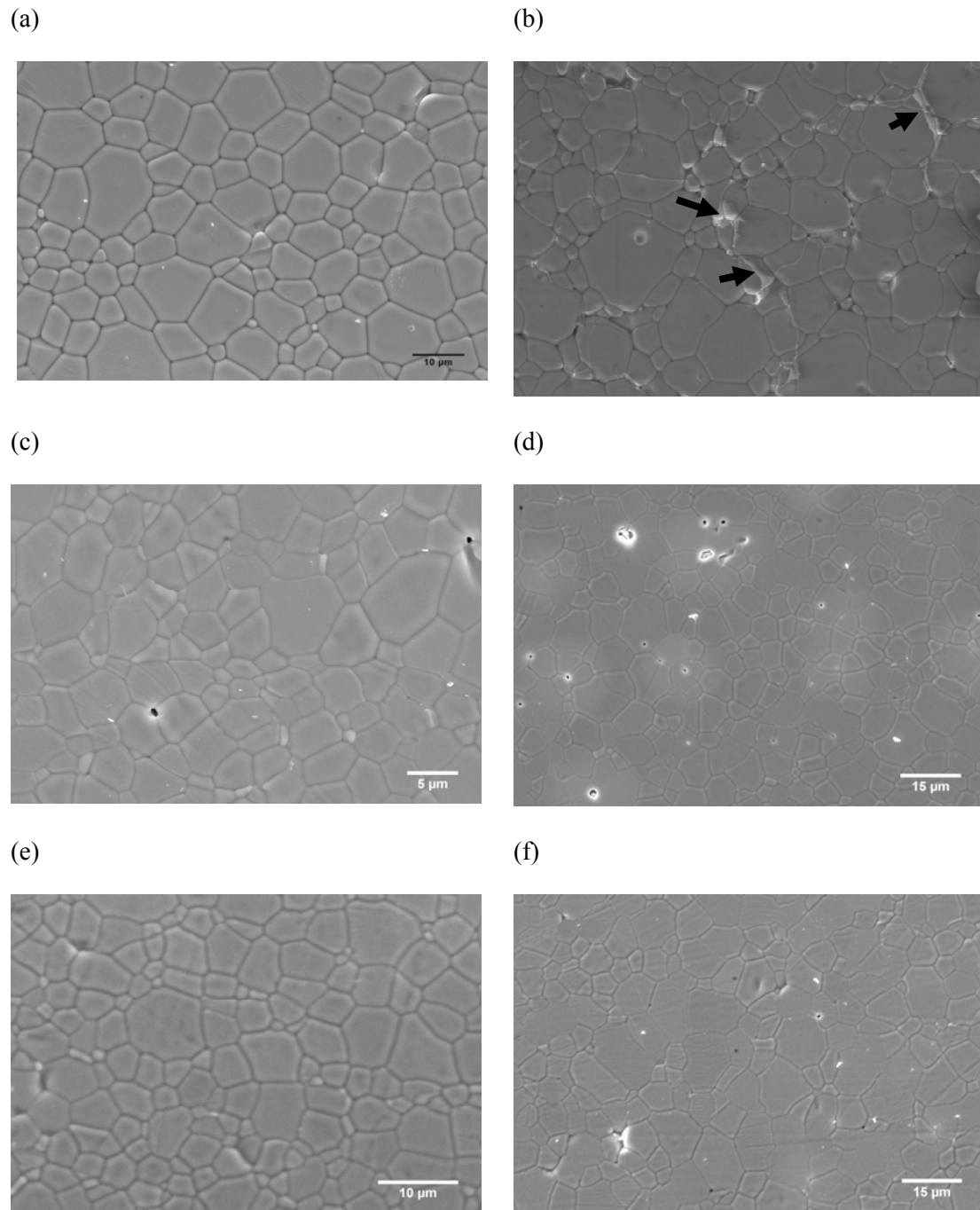


Fig. 4.8 Microestruturas das composições $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ com:

a) Stoich a 1600°C (b) Stoich a 1690°C, (c) Yb2.1 a 1600°C, (d) Yb2.1 a 1690°C, (e) Yb2.18 a 1600°C, (f) Yb2.18 a 1690°C, (g) Yb2.18 a 1400°C, (h) Yb2.29 a 1600°C.

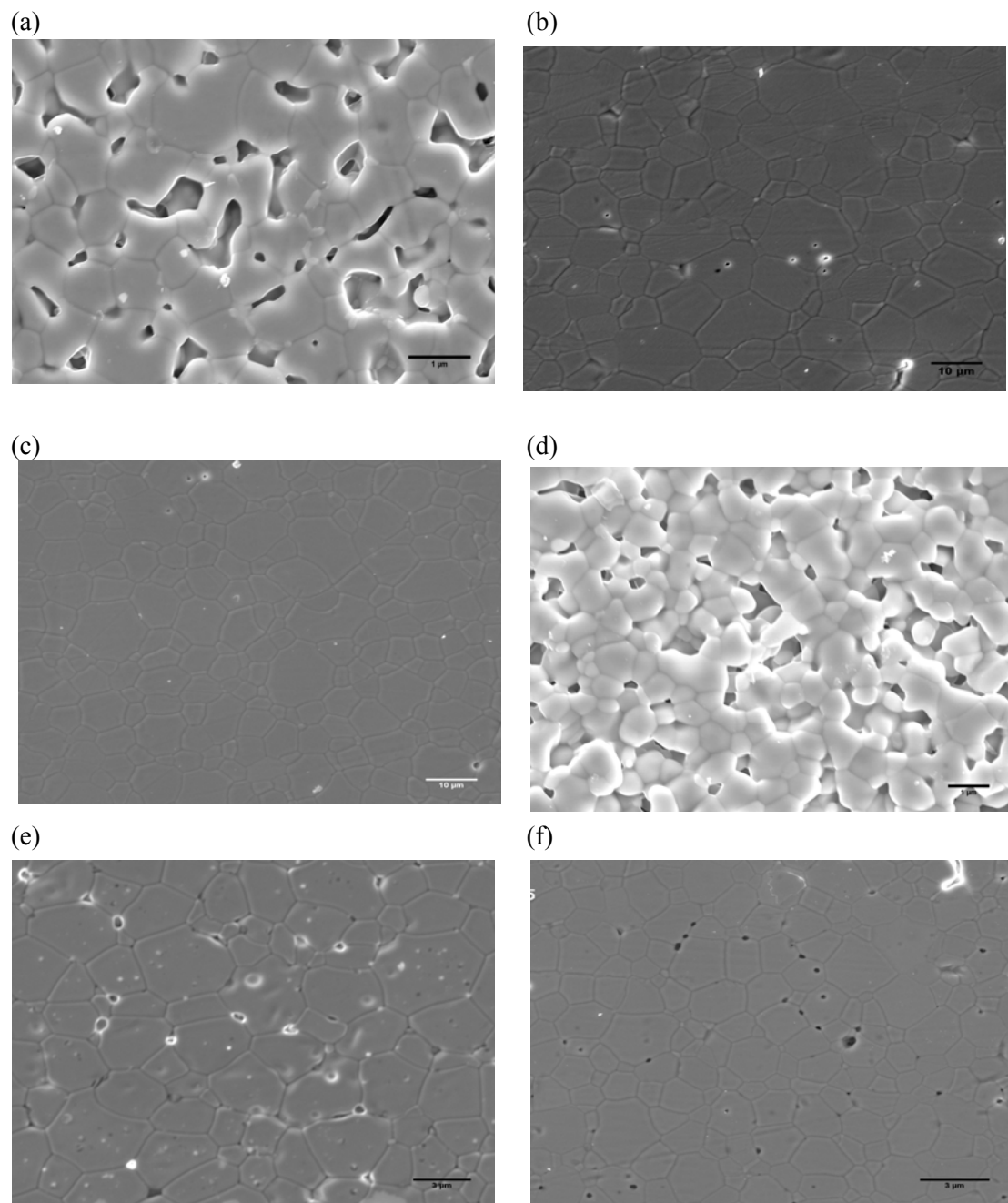


Fig. 4.9 Microestruturas das composições $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ com: (a) Yb2.18 a 1400°C, (b) Yb2.29 a 1600°C, (c) Yb2.29 a 1690°C, (d) Yb2.29 a 1400°C, (e) Yb2.02 a 1600°C (f) Yb2.05 a 1600°C

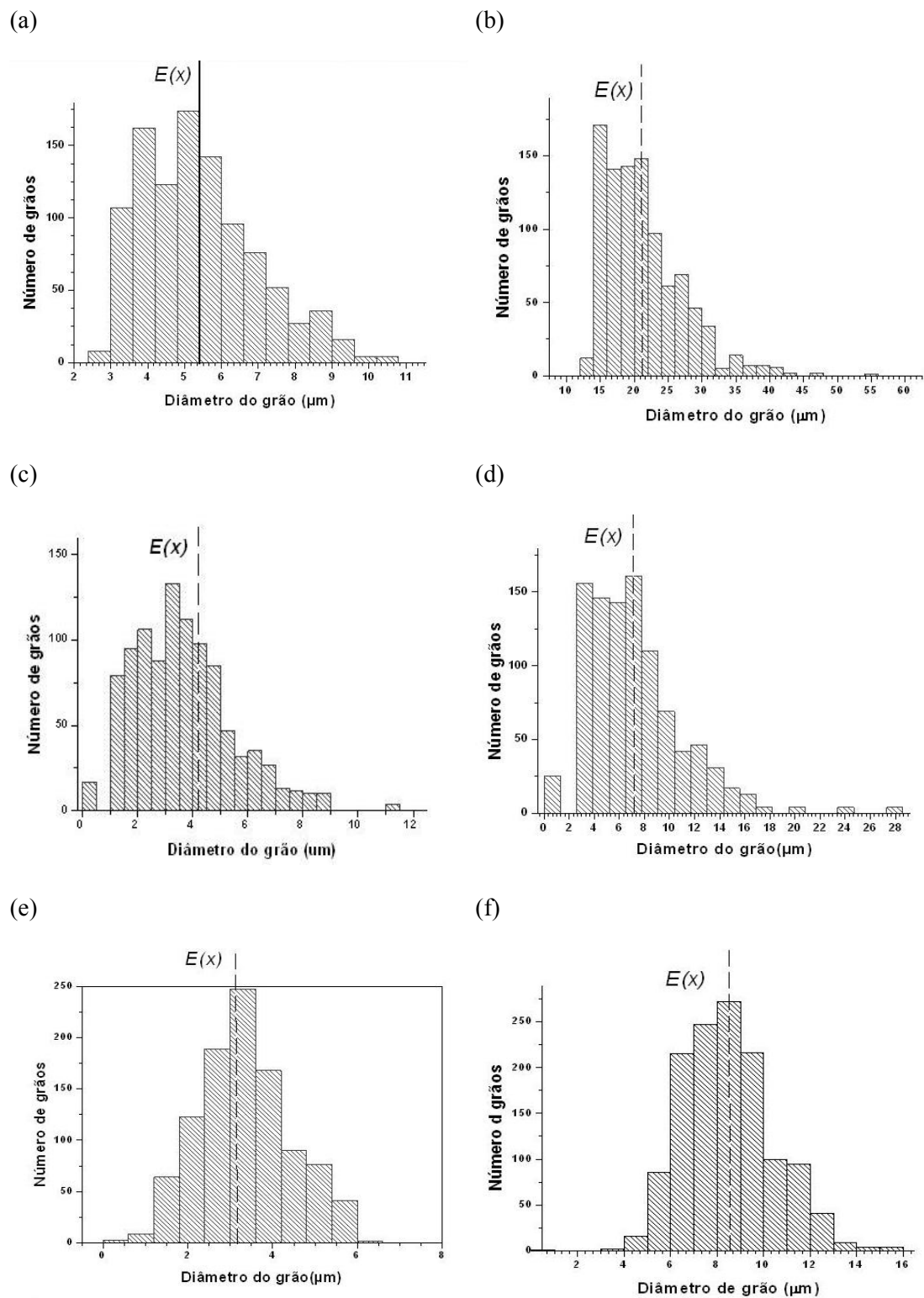


Fig. 4.10 Histogramas com as distribuições de tamanhos de grãos das composições à base de $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$: a) Stoich a 1600°C (b) Stoich a 1690°C, (c) Yb2.1 a 1600°C, (d) Yb2.1 a 1690°C, (e) Yb2.18 a 1600°C, (f) Yb2.18 a 1690°C,.

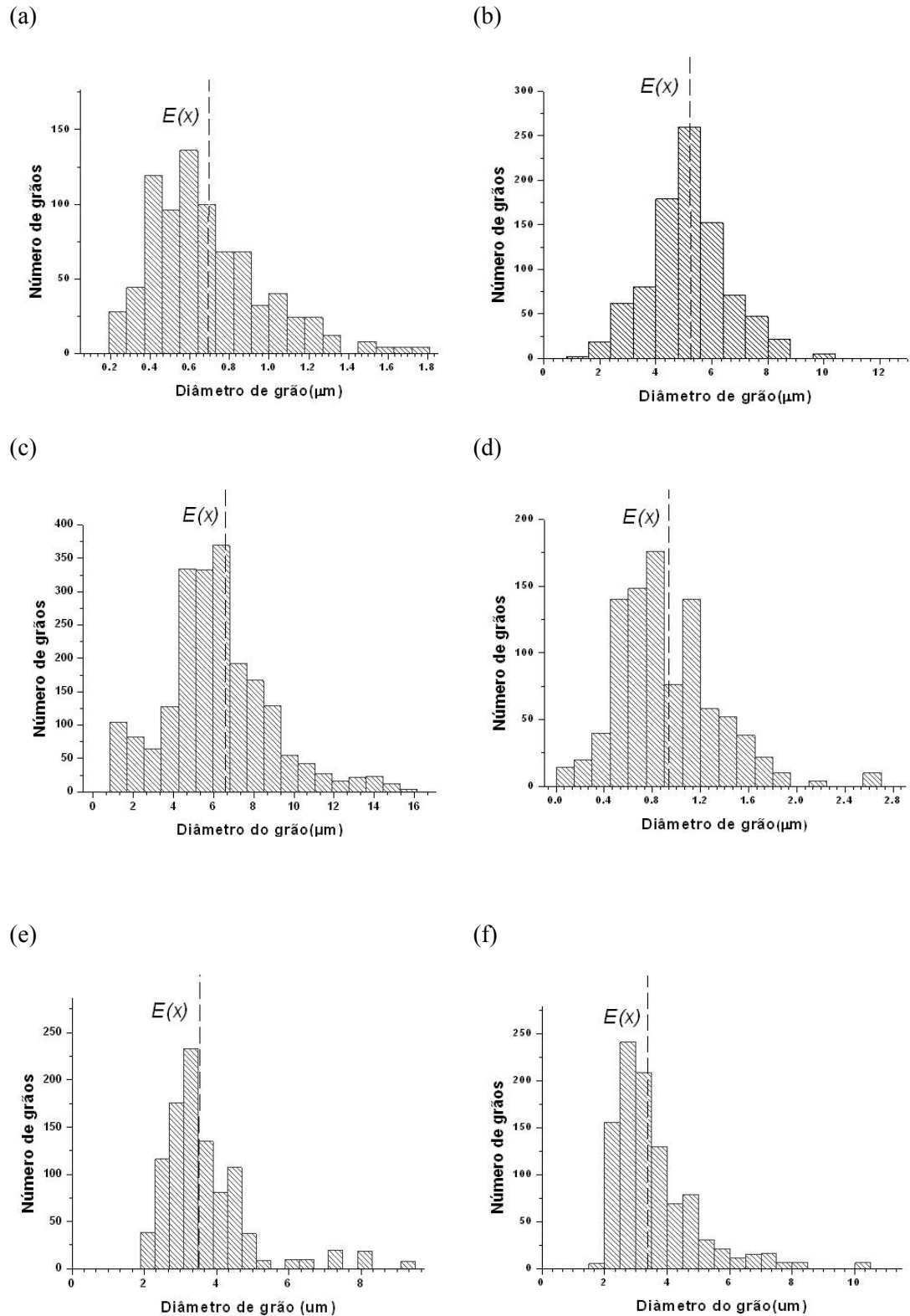


Fig. 4.11 Histogramas com as distribuições de tamanhos de grãos das composições à base de $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$: (g) $\text{Yb}_{2.18}$ a 1400°C, (h) $\text{Yb}_{2.29}$ a 1600°C, (i) $\text{Yb}_{2.29}$ a 1690°C, (j) $\text{Yb}_{2.29}$ a 1400°C, (k) $\text{Yb}_{2.02}$ a 1600°C (l) $\text{Yb}_{2.05}$ a 1600°C.

Tabela 4.7 Dados microestruturais das composições à base de $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$

x	Composição nominal	T. sinter. (°C)	Parâmetros morfológicos				
			Φ (μm)			Poros %	\emptyset poros (μm)
			E(x)	SD(x)	CV(x)		
Stoich	$\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1600	5.4	1.6	0.29	-	-
		1690	21.4	6.0	0.3	-	-
Yb2.1	$\text{Yb}_{2.1}\text{Ti}_{1.9}\text{O}_{6.95}$	1600	4.3	2.2	0.5	-	-
		1690	7.1	4.1	0.6	-	-
Yb2.18	$\text{Yb}_{2.18}\text{Ti}_{1.82}\text{O}_{6.85}$	1400	0.7	0.3	0.4	-	-
		1600	3.3	1.1	0.33	-	-
		1690	8.4	1.9	0.22	-	-
Yb2.29	$\text{Yb}_{2.29}\text{Ti}_{1.71}\text{O}_{6.86}$	1400	0.9	0.37	0.4	-	-
		1600	5.1	2.1	0.4	-	-
		1690	6.6	2.0	0.3	-	-
Yb1.868	$\text{Yb}_{1.868}\text{Ti}_{2.132}\text{O}_{7.066}$	1600	25	17.5	0.7	14	11
Yb2.02	$\text{Yb}_{2.02}\text{Ti}_{1.98}\text{O}_{7.01}$	1600	3.0	2.04	0.68	8	0.2
Yb2.05	$\text{Yb}_{2.05}\text{Ti}_{1.95}\text{O}_{7.03}$	1600	4.0	2.4	0.6	6	0.5
Yb1.98	$\text{Yb}_{1.98}\text{Ti}_{2.02}\text{O}_{6.99}$	1600	11.4	6.27	0.55	5	3
Yb1.99	$\text{Yb}_{1.99}\text{Ti}_{2.01}\text{O}_{6.995}$	1600	7.1	3.55	0.5	4	0.5

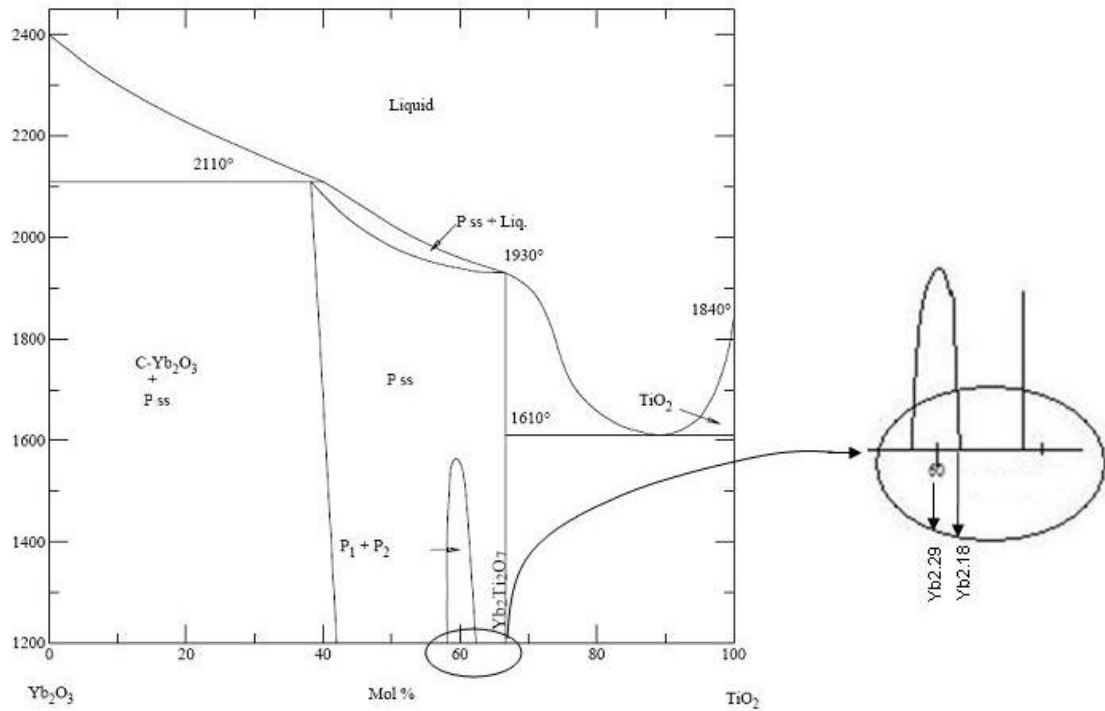


Fig. 4.12 Diagrama de fase para o sistema Yb_2O_3 - Ti_2O . As composições $\text{Yb}_{2.18}$ e $\text{Yb}_{2.29}$ estão dentro de uma região de separação de fases, como é mostrada no detalhe da direita. Adaptado de [9].

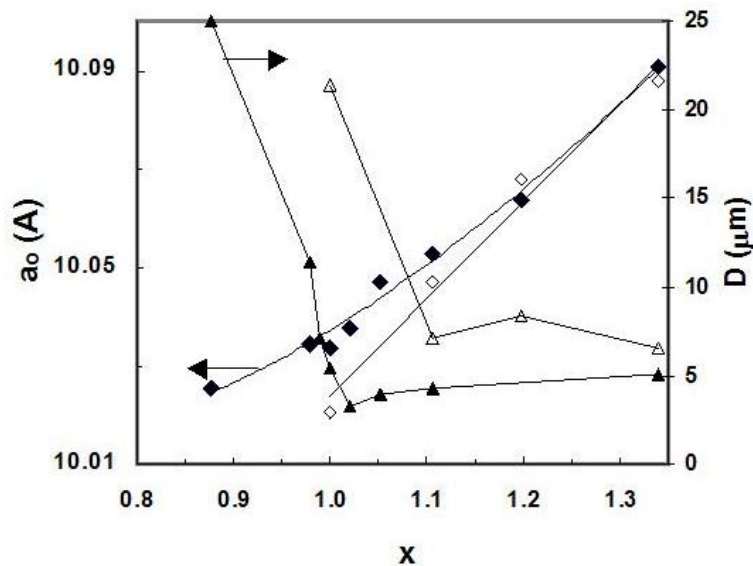


Fig. 4.13 Parâmetros de rede e tamanho médio de grão das amostras de $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ em função da razão de Yb:Ti. Os símbolos fechados são para as amostras sinterizadas a 1600°C, enquanto que os símbolos abertos são para as sinterizadas a 1690°C

4.3. Estudo das propriedades de transporte

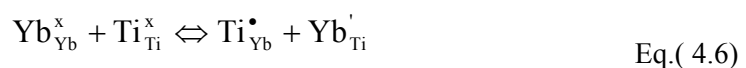
4.3.1. Tendências da química de defeitos esperadas

As propriedades de transporte dos pirocloros foram estudadas por medições de condutividade em diferentes condições de trabalho, nomeadamente, temperatura e pressão parcial de oxigénio, para as amostras com diferentes razões Yb:Ti e processadas em diferentes condições de sinterização, designadamente, diferentes temperaturas de sinterização e/ou diferentes velocidades de arrefecimento.

A caracterização estrutural (tópico 4.1) indicou tendências claras com consequências ao nível da química de defeitos e correspondentes propriedades de transporte. No caso de amostras com composição estequiométrica espera-se que a química de defeitos seja determinada sobretudo pela formação de defeitos de anti-Frenkel



onde o ião oxigénio intersticial corresponde à ocupação adicional de uma posição (O3), que se encontraria desocupada na estrutura ideal do pirocloro. Contudo, alguns estudos sugeriram correlações entre as desordens de distribuição aniónica e catiónica, descrita por:



Esta desordem é claramente dependente do ciclo térmico da sinterização, incluindo a taxa de arrefecimento, conforme se mostrou no tópico 4.1, acentuando-se com a subida de temperatura ou aumentando a velocidade de arrefecimento, de modo a congelar distribuições catiónicas correspondentes a temperaturas mais elevadas. Em conformidade, espera-se também um aumento de concentração de defeitos de anti-Frenkel (congelados) nas amostras obtidas por arrefecimento relativamente rápido.

Em composições não-estequiométricas, a química de defeitos deverá ser principalmente dependente da composição, tendo a caracterização estrutural indicado como hipóteses mais prováveis a inserção do excesso de Yb^{3+} em posições de Ti^{4+} , com

compensação por lacunas de oxigénio (Eq.4.1). Nas amostras $\text{Yb}_{2-y}\text{Ti}_{2+y}\text{O}_{7+y/2}$, espera-se inserção do excesso de Ti^{4+} em posições de Yb^{3+} , sendo compensada por aumento da concentração de iões oxigénio intersticial (Eq.4.3), possivelmente combinada com decréscimo de concentração de lacunas de oxigénio, segundo a lei de acção das massas da reacção de anti-Frenkel, e incremento da concentração de electrões, de acordo com:



4.3.2. Efeitos microestruturais nas propriedades de transporte

Os espectros de impedância foram analisados com recurso a software adequado [Boukamp e ISA] de modo a determinar os valores das resistências de interior de grão e fronteira de grão e respectivas capacitâncias. Na prática, os espectros apresentam geralmente arcos ligeiramente abatidos, cuja análise foi efectuada admitindo componentes (RQ) em alternativa a (RC) perfeitos (ver Capítulo 2). A amplitude de cada arco na representação de $-Z''$ versus Z' corresponde à respectiva resistência e a frequência no topo de cada arco corresponde à frequência de relaxação $f_i = (2\pi R_i C_i)^{-1}$.

Os espectros de impedância obtidos consistiram, essencialmente, em uma ou duas contribuições principais e estas foram atribuídas ao interior do grão (gama de alta frequência) e fronteira (gama de frequência intermediária), conforme esperado pelas diferenças existentes nas frequências de relaxação, e possivelmente ainda parte de um arco adicional a baixas frequências, correspondente a processos de eléctrodo (Fig. 4.14). As diferenças de frequência de relaxação entre o interior de grão e a fronteira devem-se essencialmente à grande diferença entre a espessura da fronteira propriamente dita e o tamanho de grão, originando, deste modo, diferenças de capacitância de 2 a 3 ordens de grandeza, pelo menos nos exemplos representativos do comportamento de amostras com tamanhos de grão micrométricos.

As frequências de relaxação aumentam com a temperatura, devido ao decréscimo das correspondentes resistências. Por este motivo, não é possível observar ambos os arcos em toda a gama de temperaturas. A altas temperaturas, a frequência de relaxação do

interior de grão excede o limite superior da gama de frequências do equipamento (1 MHz para HP Hewlett Packard modelo 4284A), tornando impossível a visualização do correspondente arco. No limite oposto situa-se a componente correspondente aos processos de eléctrodo, cuja detecção não é possível a baixas temperaturas, devido ao limite mínimo do equipamento (20 Hz). A componente de fronteira de grão apresenta um comportamento intermédio, sendo, frequentemente, mais visível numa gama alargada de temperaturas.

Os espectros de impedância também fornecem outras informações importantes sobre factores microestruturais, cujos efeitos se devem relacionar mais directamente com o comportamento das fronteiras de grão. Note-se que o número de fronteiras por unidade de espessura da amostra decresce com o aumento de tamanho de grão, isto é, $N \approx L/d_g$, sendo L a espessura e d_g , o tamanho médio de grão. Nas Fig. 4.15 e 4.16 são apresentados alguns exemplos representativos, correspondentes a amostras com diferenças de tamanho de grão, resultantes de alterações nas temperaturas de sinterização. Estas Figuras mostram ainda resultados obtidos para amostras produzidas a partir de diferentes precursores, isto é, por reacção entre pós e por liofilização/"freeze drying" (ver capítulo 2). Ambos os factores (i.e., as condições de sinterização e o método de preparação de pós) exercem efeitos muito significativos em ambas as contribuições atribuídas ao interior de grão e às fronteiras.

Outra informação importante nos espectros apresentados na Fig. 4.17 é a dependência da taxa de arrefecimento a partir da temperatura de sinterização, sem alterações microestruturais. Note-se que raramente se atribui importância a esta variável. Contudo, não surpreenderão os efeitos de história térmica na componente de interior de grão, tendo em conta correspondentes alterações estruturais, estudadas no tópico 4.13. As alterações da componente de fronteiras de grão não poderão ser atribuídas a alterações microestruturais detectáveis, sendo, por isso, de mais difícil explicação.

Por comparação entre exemplos apresentados nas Fig. 4.14, Fig. 4.15 e Fig. 4.16 observam-se, igualmente, diferenças correspondentes a alterações de composição, incluindo a importância relativa das componentes de interior e de fronteira de grão. Além disso, as fronteiras de grão têm um papel muito mais importantes no comportamento de amostras de composição estequiométrica (Fig. 4.15) do que em amostras com excesso de Yb (Fig. 4.14).

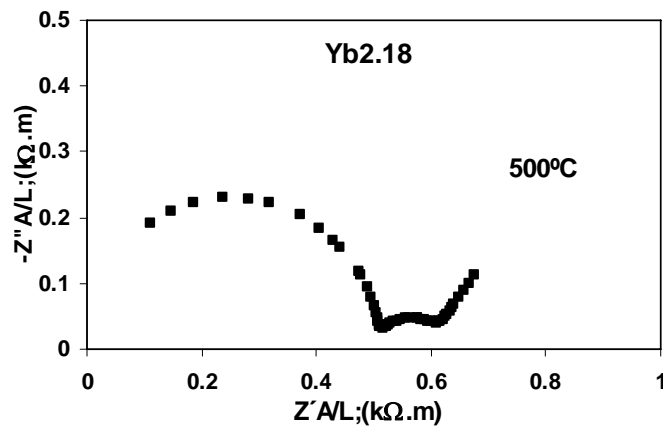


Fig. 4.14 Espectro de impedância obtido em ar a 500°C para a amostra Yb2.18 sinterizada a 1600°C com taxa de arrefecimento de 1°C/min

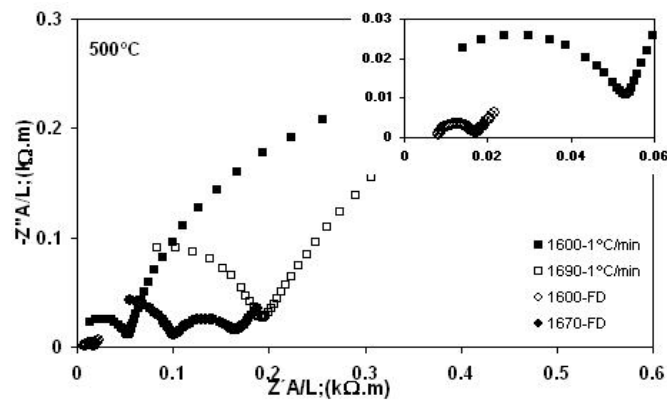


Fig. 4.15 Espectros de impedância obtido em ar a 500°C para as amostras estequiométricas sinterizadas 1600°C, 1670°C e 1690°C a diferentes taxas de arrefecimento

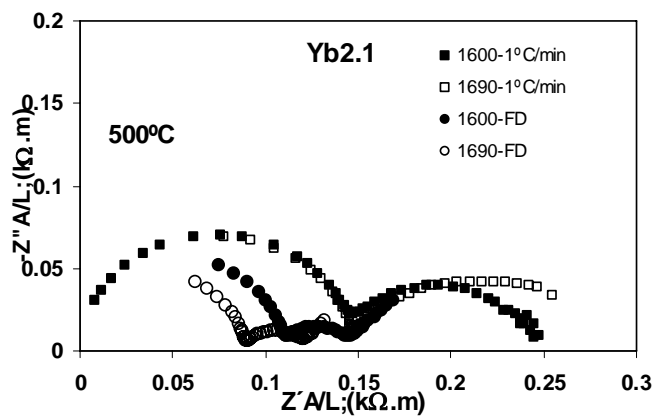


Fig. 4.16 Espectros de impedância obtido em ar a 500°C para as amostras Yb2.1 sinterizadas 1600°C e 1690°C com diferentes taxas de arrefecimento

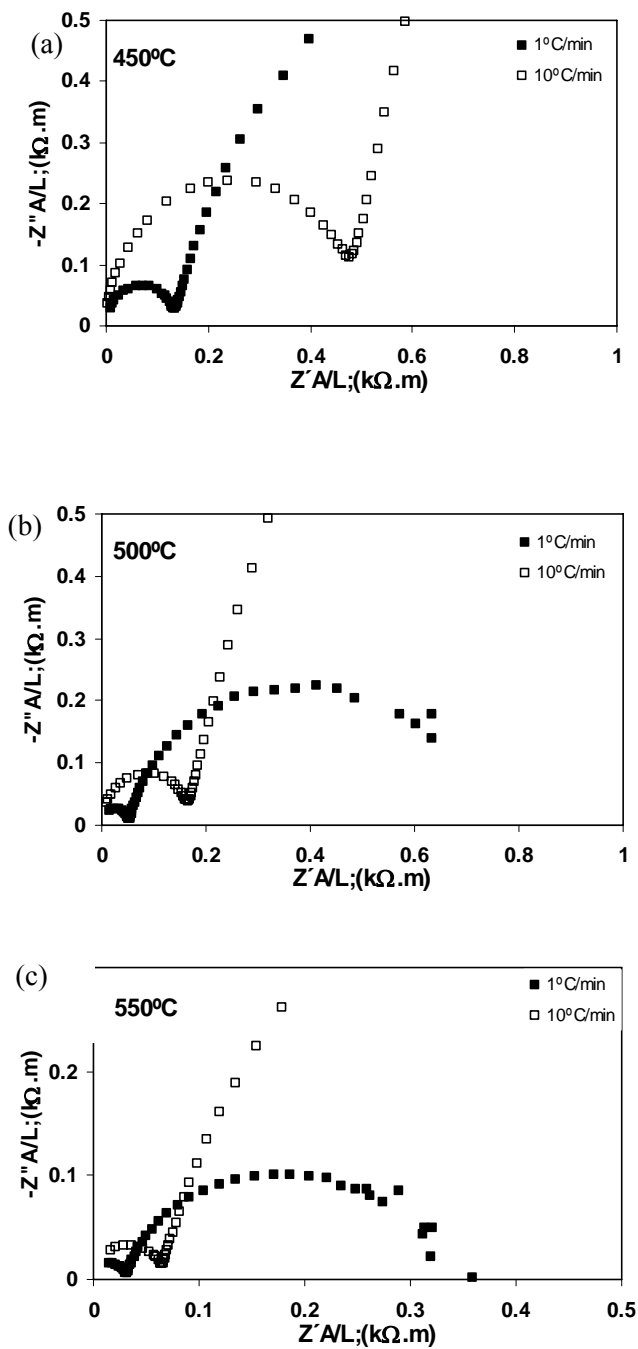


Fig. 4.17 Espectros de impedância obtido em ar a: (a) 450°C, (b) 500 °C e (c) 550 °C para as amostras estequiométricas sinterizadas a diferentes taxas de arrefecimento de 1 e 10°C/min.

4.3.3. Propriedades Volúmicas

A condutividade de interior de grão (ou volúmica) pode ser obtida directamente a partir da correspondente resistência, com compensação para as dimensões da amostra, isto é: $\sigma_v=L/(AR_v)$, sendo L a espessura da amostra e A a área de eléctrodo. Deste modo, foram obtidos os conjuntos de resultados apresentados nas Fig. 4.18, Fig. 4.19, Fig. 4.20, Fig. 4.21, Fig. 4.22, Fig. 4.24 e Fig. 4.25. Estes resultados tornam mais visíveis os efeitos anteriormente apresentados em espectros individualizados.

A Fig. 4.18 mostra as diferenças resultantes de alterações nas condições de sinterização, incluindo efeitos da taxa de arrefecimento, para amostras obtidas a partir de dois precursores diferentes. Torna-se evidente que estes factores desempenham um papel importantíssimo na optimização dos materiais. Embora não tenha sido possível atingir uma compreensão precisa para estes factores, os resultados mostram as vantagens óbvias de utilizar bons precursores, com garantias de elevada homogeneidade composicional e possivelmente com vantagens relacionadas com tamanhos de cristalite nanométricos. Contudo, estas vantagens poderão ser comprometidas por condições de sinterização desadequadas.

A diferença entre amostras preparadas em diferentes condições também se traduz em alterações de energia de activação, que, de modo geral, apresenta valores tanto mais baixos quanto melhores são os níveis de condutividade a temperaturas intermédias (Tabela 4.8). Consequentemente, as diferenças tendem a atenuar-se com a subida de temperatura. Os efeitos das condições de preparação tendem a atenuar-se com a introdução de excesso de Yb, como se depreende da comparação dos resultados nas Fig. 4.18, Fig. 4.19, Fig. 4.20 e Fig. 4.21 e resumo da Tabela 4.8 .

As alterações estruturais analisadas no tópico 4.13, são uma possível explicação para os efeitos negativos da subida de temperatura de sinterização na condutividade de amostras com composição nominal estequiométrica (Fig. 4.18), De facto, verifica-se uma variação significativa da fracção de catiões em posição “*anti-site*”, esperando-se que esta fracção aumente com a subida de temperatura de sinterização. Por comparação de resultados obtidos para amostras com ligeiro excesso de Yb e ligeiro excesso de Ti (Fig.

4.25) pode inferir-se que o predomínio de excesso de Yb em posição de Ti exerce um efeito desfavorável, enquanto que um ligeiro excesso de Ti em posição de Yb favorece a condutividade. De igual modo, os efeitos da taxa de arrefecimento (Fig. 4.18) também são coerentes com esta explicação, visto que um arrefecimento rápido é mais propenso a reter as características estruturais de alta temperatura, como se verificou com refinamento estrutural. A formação de fase amorfa rica em titânia (Fig. 4.8 b) e consequente excesso de Yb na fase sólida pode ser outro factor que influencia negativamente a condutividade de amostras sinterizadas a temperaturas superiores à temperatura eutética (1610°C).

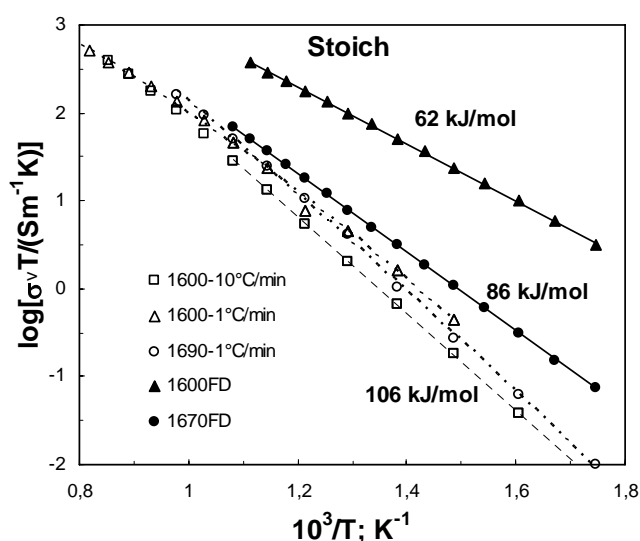


Fig. 4.18 Valores de condutividades volúmicas das composições estequiométricas preparadas pelos métodos de reacção no estado sólido e *freeze drying* com histórias térmicas distintas.

Em amostras com composição nominalmente estequiométrica pode admitir-se que a química de defeitos é determinada pela desordem de anti-Frenkel, isto é, formação simultânea de pares de lacuna e ião oxigénio intersticial, por ocupação de uma posição δa . Espera-se que a fracção de defeitos formados seja dependente da temperatura e, consequentemente, afectada pela temperatura de sinterização e/ou taxa de arrefecimento, condicionando assim, a concentração de transportadores de carga. Contudo, a história térmica poderá também influenciar a mobilidade, devido a alterações estruturais acima analisadas. Deste modo, os efeitos das condições de preparação na condutividade iónica podem ser efeitos combinados de alterações na concentração de transportadores e respectiva mobilidade.

As alterações de composição propensas a fixar a concentração de defeitos pontuais podem ser adequadas para tentar distinguir efeitos predominantes na mobilidade. Por exemplo, espera-se que a concentração de lacunas de oxigénio nas composições com excesso de Yb seja fixada por este excesso, de acordo com a Eq. 4.1 De facto, os efeitos das condições de preparação de amostras atenuam-se à medida que aumenta o excesso de Yb, conforme se pode observar na sequência das Fig. 4.18, Fig. 4.19, Fig. 4.20, Fig. 4.21, Fig. 4.22 e Fig. 4.24. Os efeitos da história térmica na condutividade podem então ser atribuídos principalmente a alterações na mobilidade, sendo pouco influentes nas amostras com maior excesso de Yb e muito influentes nas composições com reduzido excesso de Yb (p.e. Fig. 4.19) e, previsivelmente, também nas amostras nominalmente estequiométricas.

A Fig. 4.25 mostra uma comparação da condutividade de amostras com excesso de Ti com outras amostras de composição nominalmente estequiométrica e com ligeiro excesso de Yb, sendo todas as amostras sinterizadas a 1600°C e arrefecidos a 1°C/min. Algo surpreendentemente, um ligeiro excesso de Ti origina os melhores resultados, possivelmente devido a efeitos contrários da composição dos materiais na concentração de transportador de carga e mobilidade. A variação de condutividade total com a pressão parcial de oxigénio, analisada na secção 4.3.5, mostra que as amostras com ligeiro excesso de Ti ainda apresentam condutividade predominantemente iónica, revertendo para maioritariamente electrónica apenas para o valor de excesso de Ti mais elevado. Deste modo, o decréscimo de condutividade com excesso de Ti crescente pode ser interpretado como resultando do decréscimo de concentração de lacunas de oxigénio geradas por desordem de anti-Frenkel (Eq.4.5), desencadeada pelo previsível aumento de concentração de iões oxigénio em posições intersticiais 8b (Eq.4.3).

As Fig. 4.26, Fig. 4.27 e Fig. 4.28 mostram as previsões de mobilidade, admitindo que as lacunas de oxigénio são os transportadores de carga maioritários e que a sua concentração é fixada pela composição, de acordo com a Eq. 4.1. A Fig. 4.26 mostra os resultados obtidos para as amostras não-estequiométricas preparadas em condições padrão, isto é, precursores preparados por reacção de estado sólido, sinterização a 1600°C e arrefecimento a 1°C/min. Neste caso, os resultados obtidos mostram que a mobilidade é pouco sensível ao nível de excesso de Yb. Contudo, os resultados obtidos para amostras preparadas a partir de pós de “freeze drying” mostram grandes decréscimos de mobilidade

com excesso de Yb crescente (Fig. 4.27). Esta aparente contradição entre amostras obtidas por diferentes precursores confirma a grande importância da preparação de pós.

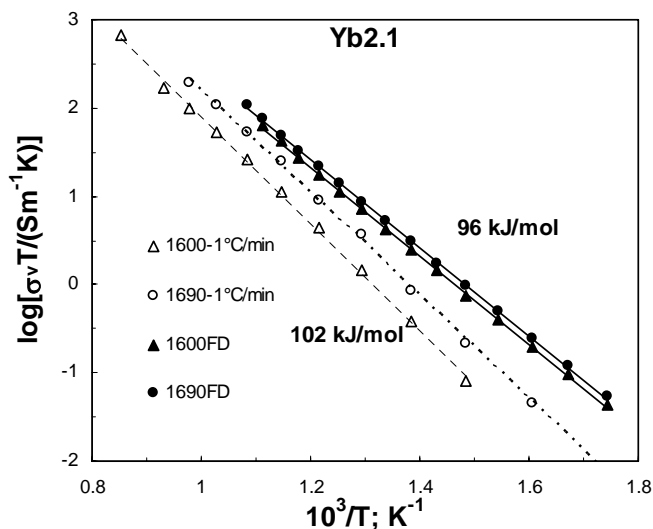


Fig. 4.19 Valores de condutividades volúmicas das composições Yb2.1 preparadas pelos métodos de reacção no estado sólido e *freeze drying* com histórias térmicas distintas

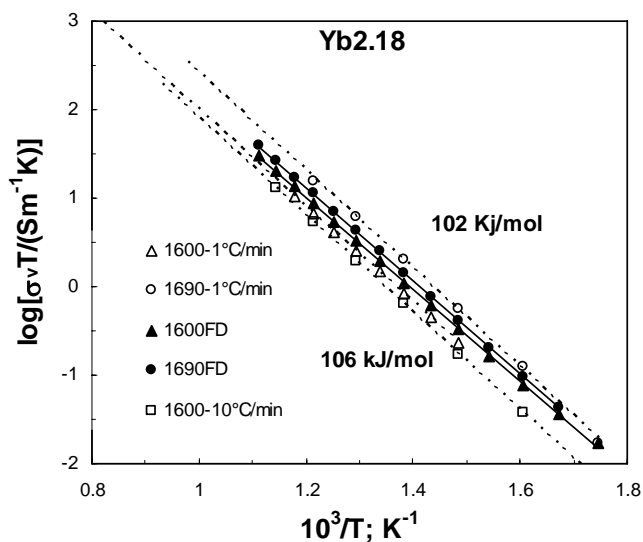


Fig. 4.20 Valores de condutividades volúmicas das composições Yb2.18 preparadas pelos métodos de reacção no estado sólido e *freeze drying* com histórias térmicas distintas.

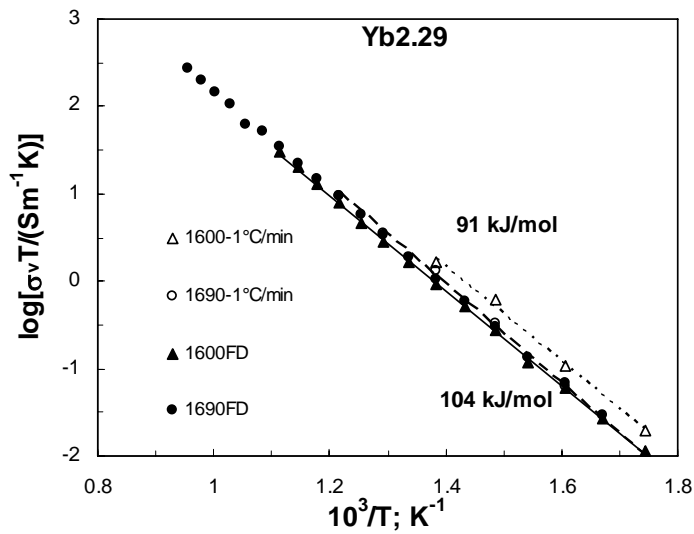


Fig. 4.21 Valores de condutividades volúmicas das composições Yb_{2.29} preparadas pelos métodos de reacção no estado sólido e freeze drying com histórias térmicas distintas.

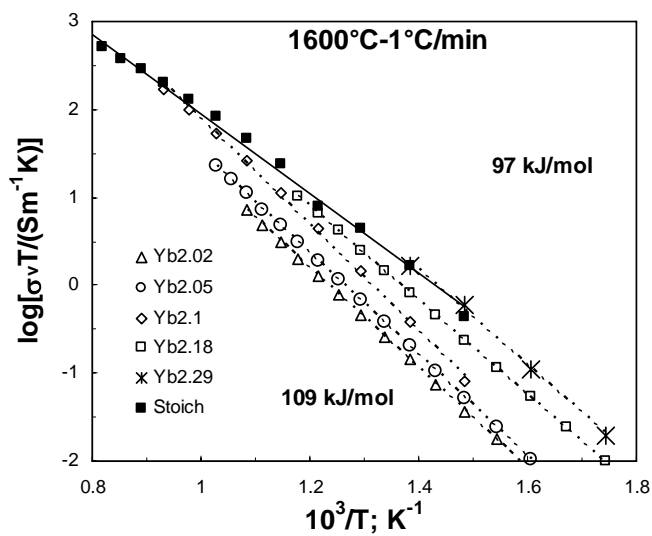


Fig. 4.22 Valores de condutividades volúmicas das composições com excesso de Yb preparadas pelo método de reacção no estado sólido sinterizadas a 1600°C e arrefecidas a 1°C/min

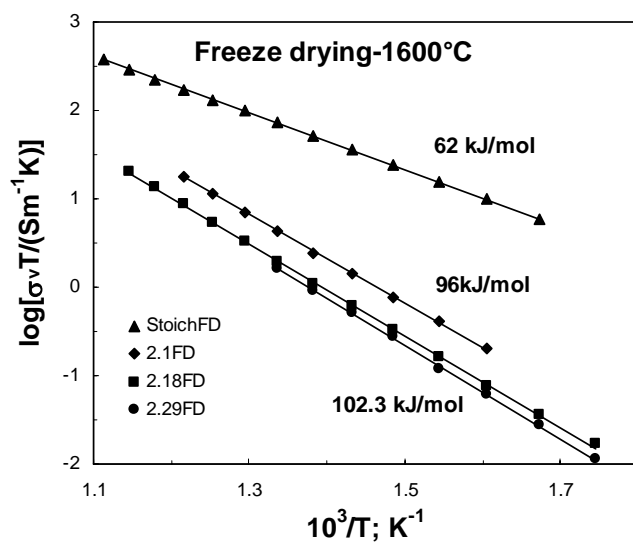


Fig. 4.23 Valores de condutividades volúmicas das composições com excesso de Yb preparadas pelo método de *freeze drying* sinterizadas a 1600°C.

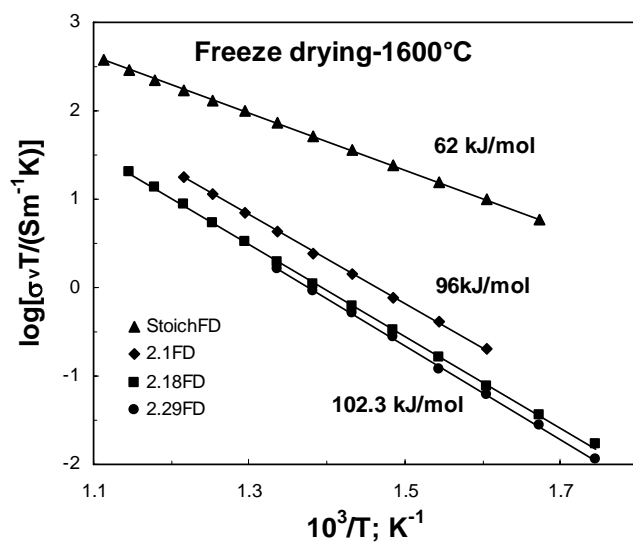


Fig. 4.24 Valores de condutividades volúmicas das composições com excesso de Yb preparadas pelo método de *freeze drying* sinterizadas a 1600°C.

Tabela 4.8 Valores de energia de activação e condutividades para as composições preparadas a diferentes processos e histórias térmicas. (σ_{400} representa a condutividade medida em ar a 400°C, ES é a reacção em estado sólido e FD é a reacção por Freeze drying.)

Composição	Precursor	Notação	T_{sint} (°C)	β (°C/min)	σ_{400} (S/m)	E_{av} [KJ/mol]
$\text{Yb}_2\text{T}_2\text{O}_7$	ES	Stoich	1600	1	2,3E-03	87
				10	2,9E-04	106
			1690	1	4,0E-04	105
	FD	Stoich FD	1600		3,6E-02	62
			1670		1,6E-03	86
$\text{Yb}_{2,02}\text{Ti}_{1,98}\text{O}_{7,01}$	ES	Yb2.02	1600	1	5,5E-05	103
$\text{Yb}_{2,05}\text{Ti}_{1,95}\text{O}_{7,03}$	ES	Yb2.05	1600	1	7,7E-05	104
$\text{Yb}_{2,1}\text{Ti}_{1,9}\text{O}_{6,95}$	ES	Yb2.1	1600	1	1,2E-04	116
				1690	1	3,2E-04
	FD	Yb2.1FD	1600		1,1E-03	94
			1690		1,4E-03	96
$\text{Yb}_{2,18}\text{Ti}_{1,82}\text{O}_{6,85}$	ES	Yb2.18	1600	1	3,5E-04	102
				10	2,6E-04	105
			1690	1	8,4E-04	102
	FD	Yb2.18FD	1600		4,86E-04	100
			1690		6,2E-04	101
$\text{Yb}_{2,29}\text{Ti}_{1,71}\text{O}_{6,86}$	ES	Yb2.29	1600	1	9,0E-04	104
				1690	1	4,9E-04
	FD	Yb2.29FD	1600		4,0E-04	102
			1690		4,4E-04	107
$\text{Yb}_{1,99}\text{Ti}_{2,01}\text{O}_{6,995}$	ES	Yb1.99	1600	1	2,1E-03	74
$\text{Yb}_{1,98}\text{Ti}_{2,02}\text{O}_{6,99}$	ES	Yb1.98	1600	1	2,9E-03	89
$\text{Yb}_{1,868}\text{Ti}_{2,132}\text{O}_{7,066}$	ES	Yb1.868	1600	1	10E-04	88

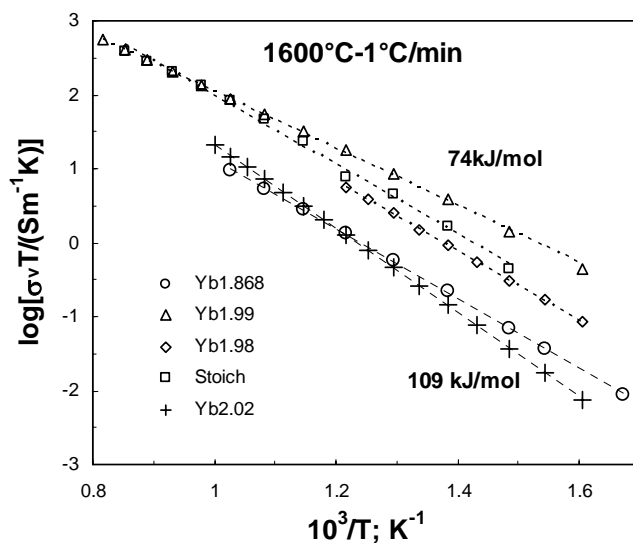


Fig. 4.25 Valores de condutividades volúmicas das composições com excesso de Ti preparadas pelo método de reacção no estado sólido sinterizadas a 1600°C e arrefecidas a 1°C/min

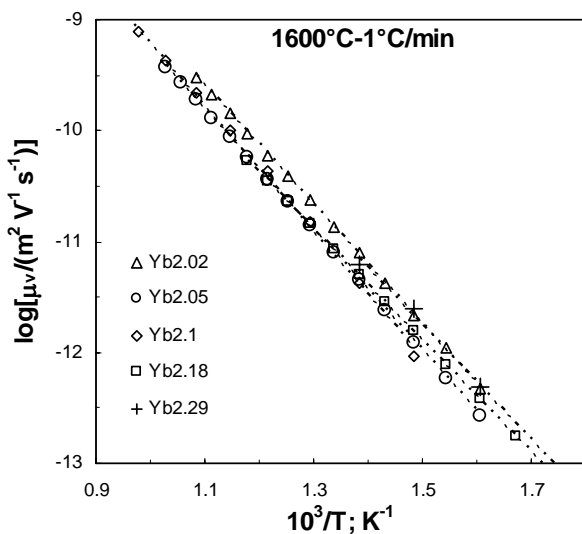


Fig. 4.26 Valores estimados da mobilidade baseados na condutividade do interior do grão em ar e concentração de lacunas de oxigênio para as amostras com excesso de Yb e preparadas pelo método de reacção no estado sólido sinterizadas a 1600°C e arrefecidas a 1°C/min

Os resultados apresentados nestes gráficos também mostram que a temperatura de sinterização influencia a mobilidade, com decréscimo de mobilidade para baixos valores de excesso de Yb. Com maior excesso de Yb as diferenças atenuam-se, com uma possível inversão da tendência no caso de amostras obtidas a partir de pós de “freeze drying”. O efeito da taxa de arrefecimento é relativamente pequeno (Fig. 4.26).

A forte dependência da mobilidade iónica com a composição e com a história térmica pode ser devida a efeitos estruturais, analisados na secção 4.1, igualmente dependentes da composição e condições de sinterização ou arrefecimento. Note-se que a própria desordem de distribuição catiónica pode ser condicionada pela taxa de arrefecimento, podendo afectar a mobilidade. De facto, os resultados de mobilidade sugerem que o excesso de Yb e correspondente colocação em posições “anti-site” influenciam negativamente a mobilidade iónica. Contrariamente, parece que o excesso Ti e correspondente ocupação de posições “anti-site” promove melhoria de mobilidade.

O diagrama de fases apresentado na Fig. 4.12 sugere outra possível explicação para os efeitos de composição na mobilidade iónica de amostras com excesso de Yb, devido à possibilidade de ocorrer separação de fases. Note-se a localização das composições Yb2.29 (i.e. $\text{Yb}_{2,29}\text{Ti}_{1,71}\text{O}_{7-d}$, correspondente a cerca de 60% TiO_2), situada no centro da região de separação proposta naquele diagrama de fases e da composição Yb2.18, situada na proximidade dos limites dessa separação. Deste modo, a separação de fases poderá estar na origem do decréscimo de mobilidade. Além disso, a separação de fases pode compreender uma região spinodal, no centro da zona de separação, e uma região binodal na periferia. Na região spinodal, a separação deve ser facilitada e, por isso, menos dependente dos tratamentos térmicos, incluindo condições de arrefecimento, explicando assim a menor dependência dos resultados de condutividade das amostras Yb2.29. Pelo contrário, as composições situadas na região binodal poderão ser mais sensível a alterações na história térmica, podendo explicar a maior dispersão de resultados para amostras com menor excesso de Yb. Pode mesmo admitir-se que a região binodal se estenda significativamente para além das fronteiras sugeridas no diagrama de fases, aproximando-se da composição nominalmente estequiométrica. Note-se que os efeitos da história térmica são mais acentuados nas amostras Yb2.1 (e possivelmente também nas amostras Yb2.05 e Yb2.02) em relação a amostras com maior excesso de Yb (i.e. Yb2.29 e Yb2.18).

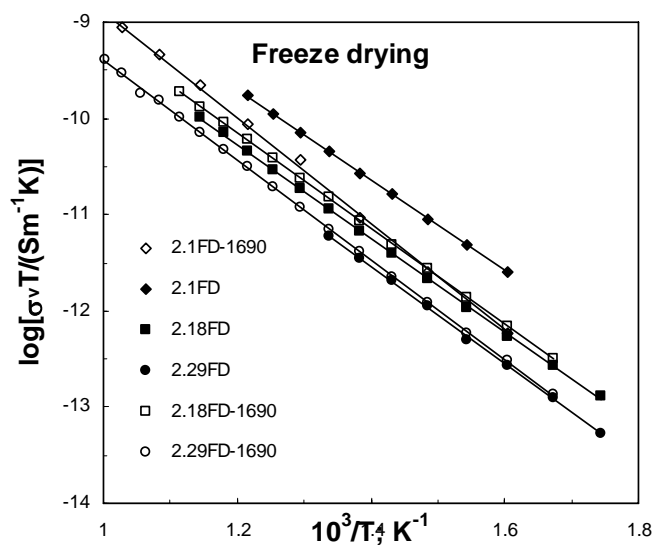


Fig. 4.27 Valores estimados da mobilidade baseados na condutividade do interior do grão em ar e concentração de lacunas de oxigénio para as amostras com excesso de Yb e preparadas pelo método de FD sinterizadas a 1690°C e arrefecidas a 1°C/min e a 1600°C e arrefecidas a 10°C/min.

A impossibilidade de detecção de separação de fases nas nossas amostras pode dever-se à falta de sensibilidade das técnicas de caracterização estrutural utilizadas, isto é, refinamento estrutural com base em DRX e espectroscopia Raman. Para estudos mais detalhados seriam provavelmente necessárias outras técnicas tais como difracção de neutrões e/ou difracção de electrões, mais adequadas para materiais com algum nível de nanoestruturação. Diferenças a nível nanométrico poderão também estar na origem das grandes diferenças de condutividade entre amostras preparadas a partir de precursores nanométricos, obtidos por via química, e pós micrométricos obtidos por reacção de estado sólido. Por exemplo, a preparação de pós por reacção no estado sólido, pode ser insuficiente para evitar heterogeneidades na composição, resultando em materiais mais propensos para a separação de fases.

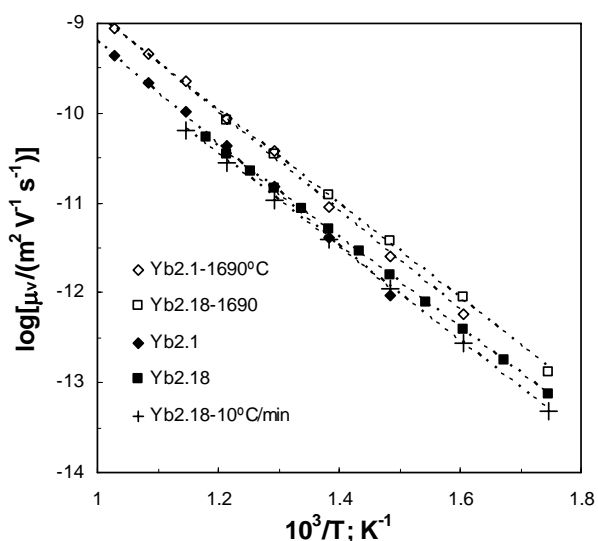


Fig. 4.28 Valores estimados da mobilidade baseados na condutividade do interior do grão em ar e concentração de lacunas de oxigênio para as amostras com excesso de Yb e preparadas pelo método de reacção no estado sólido sinterizadas a 1690°C e arrefecidas a 1°C/min. O gráfico ainda mostra valores da mobilidade para a amostra Yb2.18 sinterizada a 160°C e arrefecida a 10°C/min

4.3.4. Comportamento das Fronteiras de Grão

Tal como na análise do comportamento de interior de grão, o comportamento das fronteiras de grão foi avaliado a partir dos correspondentes parâmetros de ajuste dos espectros de impedância, sendo então os valores da resistência combinados com a razão geométrica L/A para obter os resultados da Fig. 4.29 e seguintes. Alternativamente, foram analisados os efeitos de alterações microestruturais, de modo a contabilizar os efeitos do tamanho de grão no número de fronteiras de grão através da amostra (L/d_g), calculando então a resistência por fronteira de grão (Fig. 4.30). Deste modo são excluídos efeitos correspondentes a diferenças de tamanho de grão e diferenças de geometria.

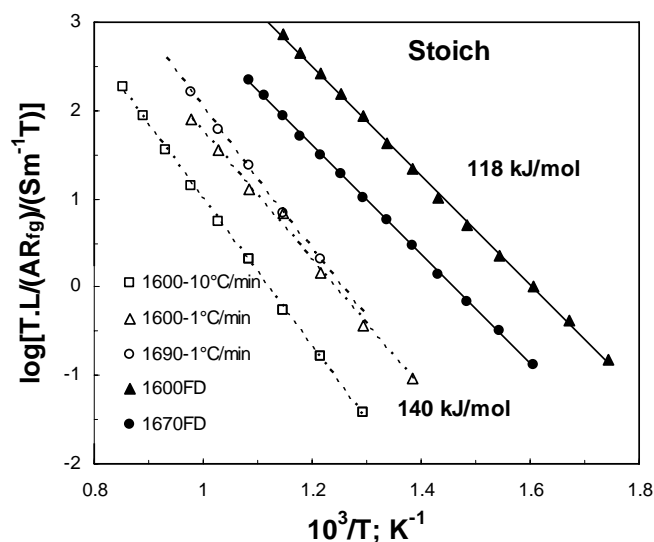


Fig. 4.29 Valores de condutividades das fronteiras de grão das composições estequiométricas preparadas pelo método de reacção no estado sólido e freeze drying sinterizadas a diferentes temperaturas e com diferentes taxas de arrefecimento.

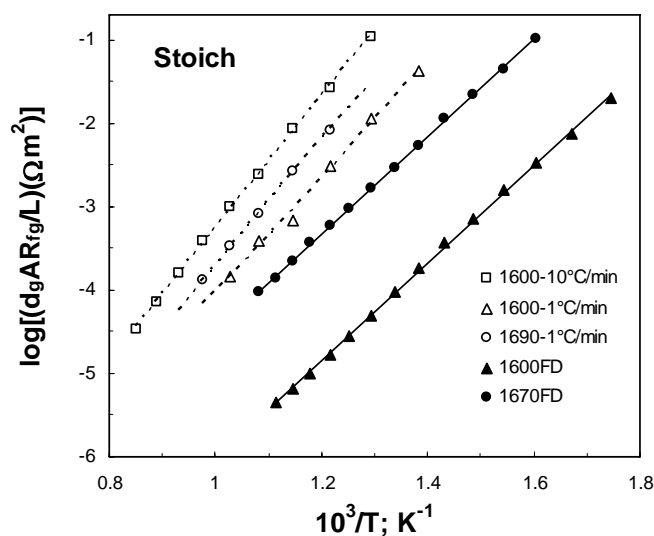


Fig. 4.30 Valores das resistências corrigidas pelo factor microestrutural das composições estequiométricas preparadas pelo método de reacção no estado sólido e freeze drying sinterizadas a diferentes temperaturas e com diferentes taxas de arrefecimento.

O comportamento das fronteiras de grão é ainda mais sensível às condições de preparação do que o correspondente comportamento do interior de grão. Os efeitos do tipo de precursor, temperatura de sinterização e condições de arrefecimento são sobretudo

marcantes no caso de amostras com composição estequiométrica (Fig. 4.29), traduzindo-se em diferenças que podem atingir 3 ordens de grandeza. A Fig. 4.30 mostra que estas diferenças excedem largamente o previsível efeito de diferenças de tamanho de grão.

Um dos factores mais influentes é a temperatura de sinterização, que pode originar diferenças de comportamento de fronteiras de grão relacionadas com formação de fase amorfa, como revela a microestrutura apresentada na Fig. 4.8b. Note-se ainda que, de acordo com o diagrama de fases (Fig. 4.12), bastará um ligeiro desvio da composição estequiométrica para originar fase líquida a temperaturas superiores à temperatura eutética (isto é, $T > 1610^\circ\text{C}$). A ocorrência de fase amorfa pode reduzir a área efectiva de fronteira de grão, obstruindo uma fracção significativa dessa área. Além disso, podem ocorrer segregações selectivas que alterem a natureza das fronteiras de grão ou que venham a dar origem a efeitos de carga espacial, como se demonstrou em electrólitos sólidos à base de zircónia ou céria. Não foi possível estudar detalhadamente a natureza das alterações das fronteiras de grão, devido às grandes dificuldades inerentes a esses estudos e porque a informação prévia sobre este sistema era muito escassa.

O efeito do tipo de pós precursores utilizados é, provavelmente, o mais influente, além das diferenças nos valores obtidos de condutividade pode observar-se uma diferença significativa nos valores de energia de activação. Note-se que os pós obtidos por reacção no estado sólido podem reter heterogeneidades significativas ao nível composicional, distribuição de tamanho de partícula, etc. Nos precursores obtidos por via química espera-se muito maior homogeneidade, além da própria natureza nanométrica destes precursores. O tipo de precursor pode também influenciar os efeitos de outros factores. Por exemplo, os efeitos da temperatura de sinterização são muito mais acentuados em amostras preparadas a partir de precursores obtidos por via química do que a partir de pós obtidos por reacção no estado sólido. É admissível que temperaturas muito elevadas originem elevado crescimento de grão, eliminem a influência de precursores nanoestruturados.

Com a introdução de excesso de Yb observa-se uma notória melhoria de condutividade das fronteiras de grão (Fig. 4.31, Fig. 4.32 e Fig. 4.32). Além disso, atenuam-se os efeitos das diferenças de preparação no caso de amostras com idêntica composição (Fig. 4.34 e Fig. 4.35). Por exemplo, os efeitos da temperatura de sinterização nas amostras obtidas a partir de pós de reacção no estado sólido podem ser interpretados

com base nas diferenças de tamanho de grão, sendo praticamente coincidentes na Fig. 4.34. No caso de amostras obtidas com precursor de via química persistem diferenças não atribuíveis a variações de tamanho de grão. Contudo, estas diferenças são muito menores do que no caso das correspondentes amostras de composição estequiométrica (Fig. 4.30). É previsível que o excesso de Yb evite a formação de fase amorfa, em conformidade com o diagrama de fases do sistema (Fig. 4.12), eliminando essa interferência no comportamento das fronteiras de grão.

O excesso de Ti tende a suprimir significativamente a resistência da fronteira de grão, como mostram os espectros da Fig. 4.36. Deste modo, um ligeiro excesso de Ti pode ter diversos efeitos benéficos na mobilidade iônica e no próprio comportamento das fronteiras de grão. A Fig. 4.37 confirma a grande melhoria de comportamento de fronteira de grão de amostras com adição de Ti, relativamente a amostras com composição estequiométrica.

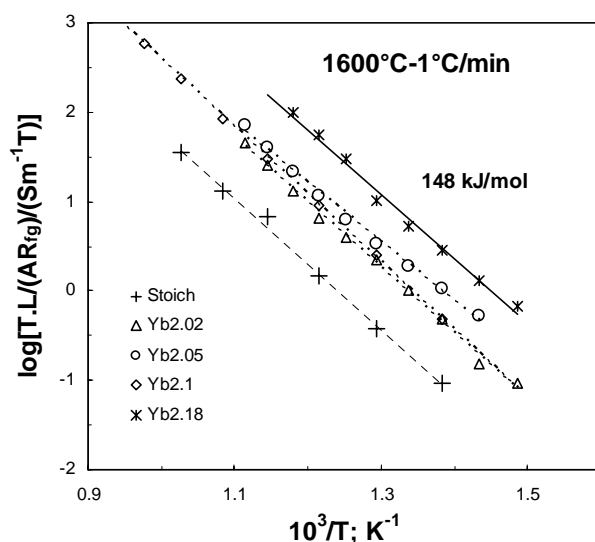


Fig. 4.31 Valores de condutividades das fronteiras de grão das composições com excesso de Yb preparadas pelo método de reacção no estado sólido sinterizadas a 1600°C e arrefecida a $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

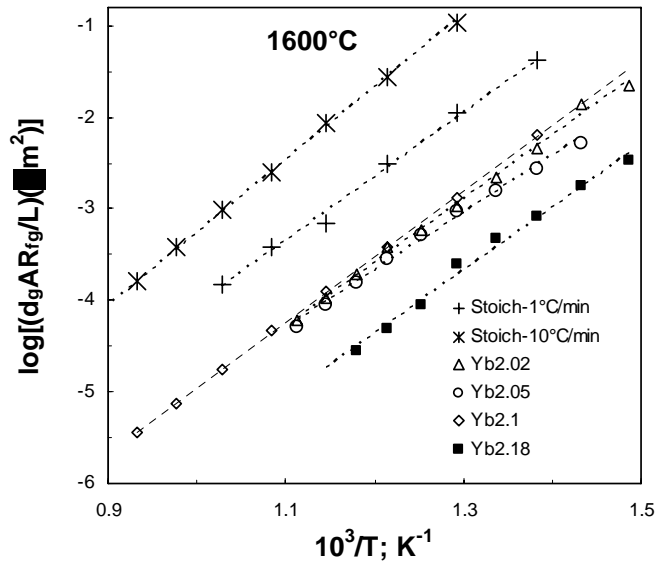


Fig. 4.32 Valores das resistências corrigidos pelo factor microestrutural das composições com excesso de Yb preparadas pelo método de reacção no estado sólido sinterizadas a 1600°C.

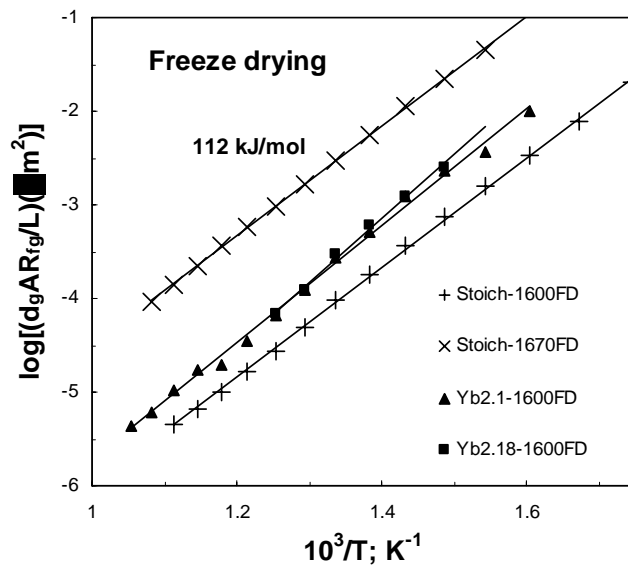


Fig. 4.33 Valores das resistências corrigidos pelo factor microestrutural das composições estequiométricas e com excesso de Yb preparadas pelo método de *Freeze drying*.

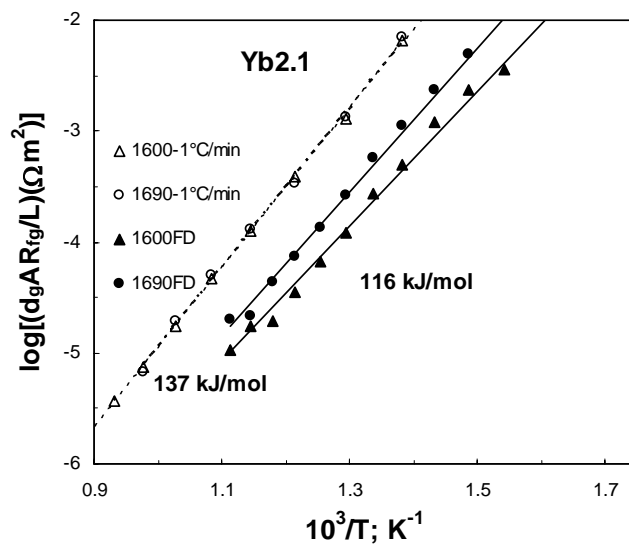


Fig. 4.34 Valores das resistências corrigidos pelo factor microestrutural da composição Yb_{2.1} preparada pelo método de reacção no estado sólido sinterizadas a 1600°C.

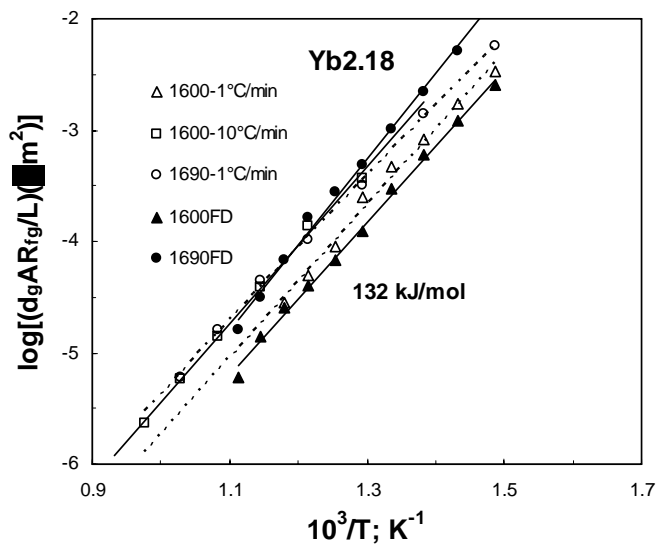


Fig. 4.35 Valores das resistências corrigidos pelo factor microestrutural da composição Yb_{2.18} preparada pelo método de reacção no estado sólido sinterizadas a 1600°C.

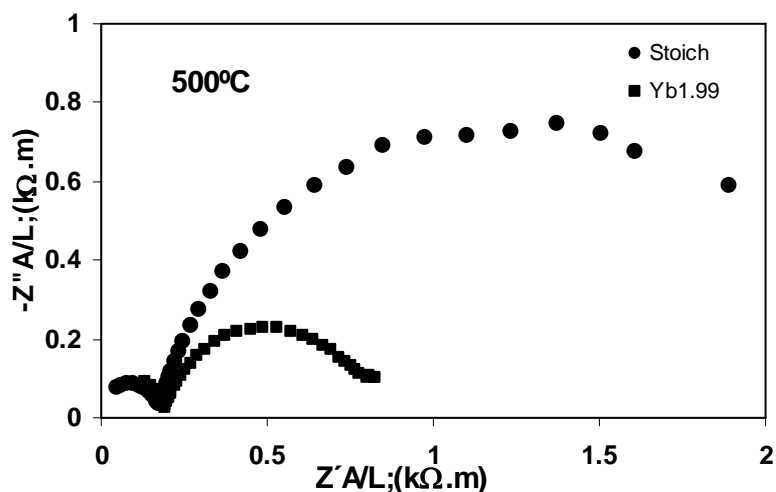


Fig. 4.36. Espectros de impedância obtido em ar a 500°C para as amostras estequiométricas e Yb1.99 sinterizadas 1600°C com taxa de arrefecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

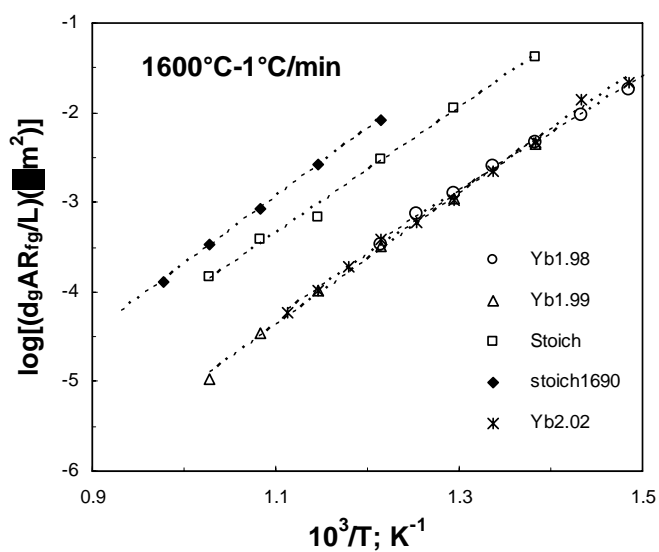


Fig. 4.37 Valores das resistências das fronteiras de grão, corrigidos pelo factor microestrutural, das composições com excesso de Ti preparadas pelo método de reacção no estado sólido sinterizadas a 1600°C e arrefecidas a $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.3.5. Transporte Misto Iônico e Electrónico

Como os titanatos de terras raras são usualmente propensos a reducibilidade sob condições redutoras, é necessário ter em consideração a reacção da Eq. 4.7. Essa equação pode ser usada para descrever a dependência das concentrações de portadores de cargas iónico e ou electrónico, nas condições de trabalho, usualmente conduzindo a uma dependência genérica para a condutividade total com as contribuições iónica e electrónica:

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_{n,1} p\text{O}_2^{-1/n} \quad \text{Eq. (4.8)}$$

A Fig. 4.38 mostra as principais tendências das propriedades de transporte da composição estequiométrica sinterizada a 1600°C e arrefecida a $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Pode-se atribuir a região de patamar a condutividade predominantemente iónica, e em condições redutoras, uma significativa condutividade tipo-n é provavelmente responsável pelo aumento na condutividade total. A condutividade tipo-p permanece negligenciável em condições oxidantes.

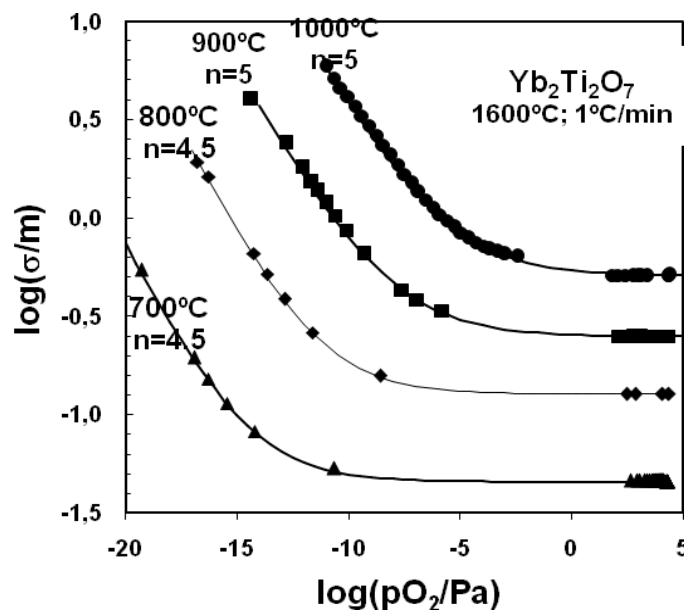


Fig. 4.38 Condutividade total para a amostra estequiométrica nas condições padrão vs pressão parcial de oxigénio para as temperaturas de 1000°C , 900°C , 800°C e 700°C .

É previsto uma dependência de $n=4$ quando a concentração das lacunas do ião oxigénio permanece praticamente constante, conforme se espera em amostras com o excesso de Yb. Neste caso, $n \propto [\text{V}_{\text{O}^{\bullet\bullet}}]^{-1}(\text{pO}_2)^{-1/4}$, deslocando o início da condutividade *tipo-n* para condições redutoras. (Fig. 4.39 e Fig. 4.40). Este regime é um pouco modificado para as amostras estequiométricas, com valores intermédios de n , com valores entre 4.5 a 5 (Fig. 4.37), revelando, deste modo, a transição de um regime dominado pela concentração constante das lacunas de oxigénio, para uma condição prevista pela reacção da Eq.4.7 e que ocorre para condições muito redutoras, i.e. $2[\text{V}_{\text{O}^{\bullet\bullet}}] \approx n$, originando $n=6$ (Fig. 4.41 e Fig. 4.42).

Amostras dopadas com dadores (excesso de Ti) podem exibir comportamento mais complexo. Para elevadas concentrações de dador poderia esperar-se $n \approx 4$ para condições oxidantes, correspondente a compensação da neutralidade da carga iónica $2[\text{O}_i^{\bullet}] \approx [\text{D}^{\bullet}]$. Apesar da concentração das lacunas de ião oxigénio poder diminuir, mantém-se ordens de grandeza mais elevadas do que a concentração de defeitos electrónicos em condições oxidantes, devido às condições energéticas favoráveis à formação de defeitos anti-Frenkel, em prejuízo da formação de defeitos electrónicos em bandas ou por redução. Isto explica a manutenção de um patamar iónico, mesmo para temperaturas relativamente altas (Fig. 4.43). Evoluindo no sentido da redução, baixas pressões parciais de oxigénio, pode-se esperar a transição para um mecanismo de compensação da carga electrónica, $n \approx [\text{D}^{\bullet}]$, para valores intermediários de pO_2 e, possivelmente, o início de um regime com $n \approx 6$ sob condições muito redutoras. Os resultados mostram este regime limitante. Devido às limitações da leitura dos sensores para pressões intermédias de pO_2 , não se pode fazer a determinação das propriedades de transporte de carácter misto, iónico e electrónico, nesta gama de pressões. A extrapolação dos resultados na Fig. 4.43 para condições redutoras sugere maior condutividade electrónica para as amostras estequiométricas do que para as com excesso de Ti, sugerindo efeitos de aprisionamento pelo Ti^{+4} nas posições de *anti-site*. A Tabela 4.9 exhibe um resumo com os resultados de condutividade vs pressão parcial de oxigénio para as amostras com excesso de Yb e preparadas nas condições padrão e a condutividade de referência tendo em conta as diversas temperaturas.

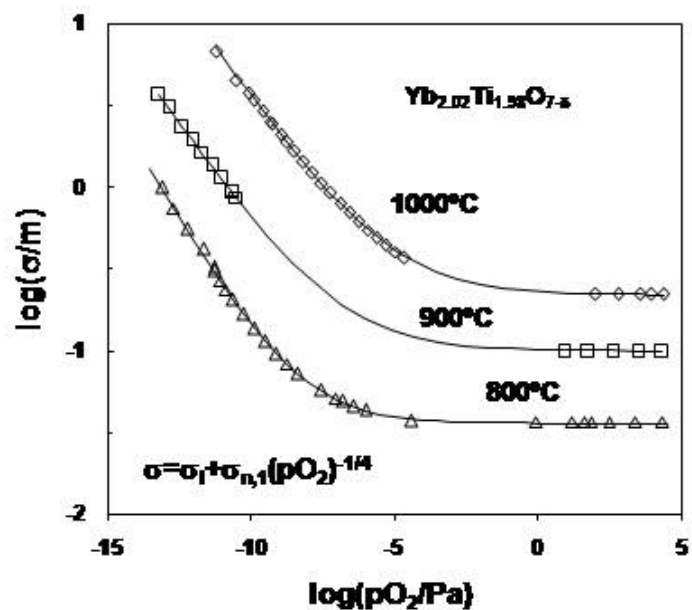


Fig. 4.39 Condutividade total para a amostra $\text{Yb}_{2.02}$ vs pressão parcial de oxigénio para as temperaturas de 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C.

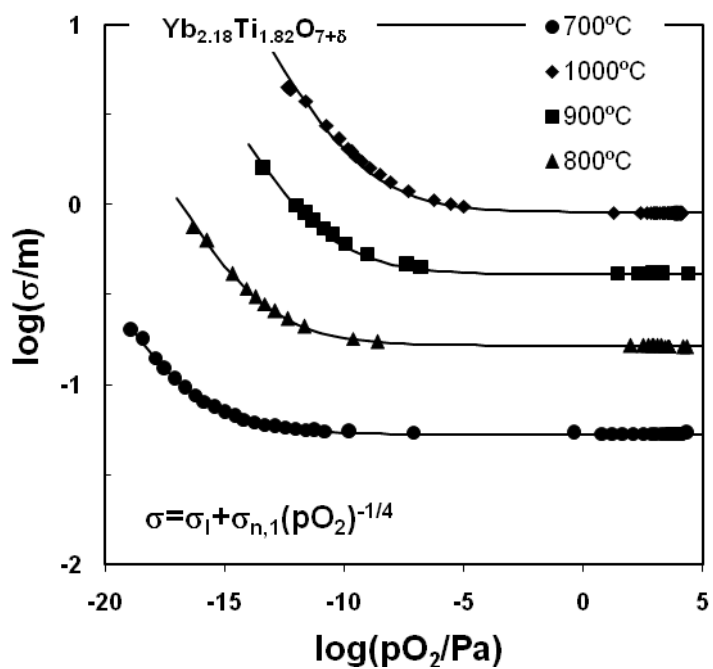


Fig. 4.40 Condutividade total para a amostra $\text{Yb}_{2.18}$ vs pressão parcial de oxigénio para as temperaturas de 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C.

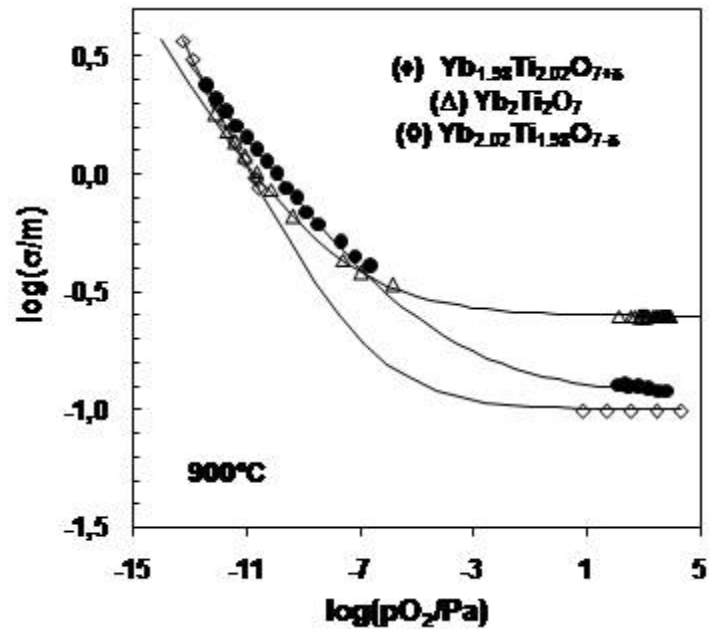


Fig. 4.41 Comparação da condutividade total para as amostras Yb1.98, Stoich e Yb2.02 vs pressão parcial de oxigénio medido a 900°C.

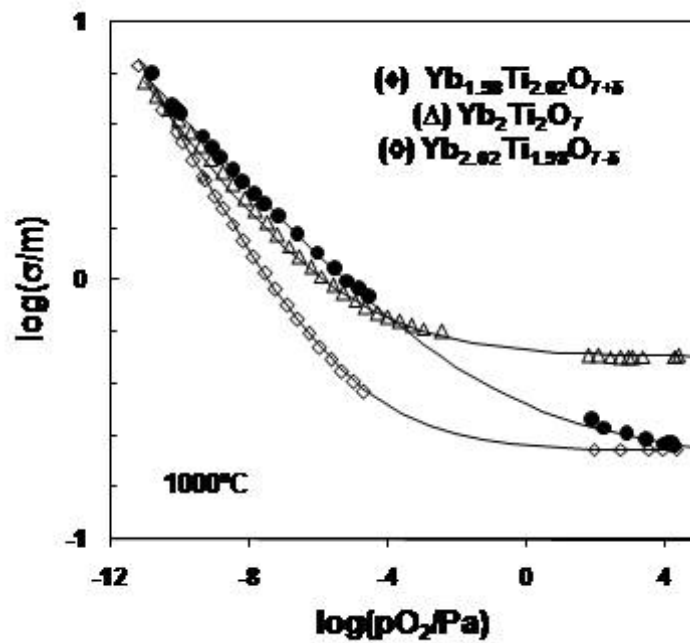


Fig. 4.42 Comparação da condutividade total para as amostras Yb1.98, Stoich e Yb2.02 vs pressão parcial de oxigénio medido a 1000°C.

Tabela 4.9 Resumo com os resultados de condutividade vs pressão parcial de oxigénio para as amostras com excesso de Yb e preparadas pelo método de reacção no estado sólido sinterizadas a 1600°C e arrefecidas a 1°C/min. A $\sigma_{n,\text{Ref}}$ é estimada considerando P_{O_2} igual a : 10^{10}Pa a 1000°C, 10^{12}Pa a 900°C, 10^{14}Pa a 800°C, 10^{16}Pa a 700°C.

T (°C)	σ_i (S/m)	$\sigma_{n,1}$ (S/m)	n	$\sigma_{n,\text{Ref}}$
	Yb1.868			
1000	0.0E+00	2.0E-01	6.7E+00	6.22E+00
900	0.0E+00	5.0E-02	6.8E+00	2.91E+00
800	0.0E+00	1.3E-02	8.1E+00	6.96E-01
	Yb1.98			
1000	2.1E-01	1.3E-01	6.6E+00	4.26E+00
900	1.2E-01	2.0E-02	6.0E+00	1.95E+00
800	6.0E-02	2.9E-03	6.0E+00	6.25E-01
700	3.6E-02	7.0E-04	6.0E+00	3.25E-01
	Stoich			
1000	5.1E-01	3.4E-02	5.0E+00	3.40E+00
900	2.5E-01	5.5E-03	5.0E+00	1.38E+00
800	1.3E-01	3.5E-04	4.5E+00	4.52E-01
700	4.5E-02	2.5E-05	4.5E+00	8.98E-02
	Yb2.02			
1000	2.2E-01	1.1E-02	4.0E+00	3.48E+00
900	1.0E-01	1.8E-03	4.0E+00	1.80E+00
800	3.6E-02	1.1E-04	3.3E+00	1.78E+00
700	3.6E-02	1.3E-04	4.0E+00	1.30E+00
	Yb2.18			
1000	5.3E-02	2.9E-06	4.0E+00	9.17E-04
900	1.7E-01	5.2E-05	4.0E+00	5.20E-02
800	4.1E-01	5.6E-04	4.0E+00	1.77E+00
700	9.1E-01	3.5E-03	4.0E+00	3.50E+01

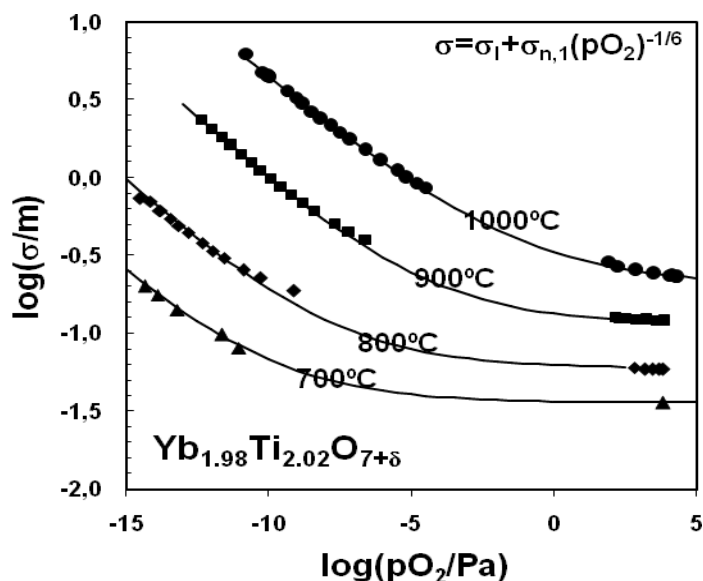


Fig. 4.43 Condutividade total para a amostra $\text{Yb}_{1.98}\text{Ti}_{2.02}\text{O}_{7+\delta}$ vs pressão parcial de oxigénio para as temperaturas de 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C.

Referências

1. S. A. Kramer, M. Spears, H.L. Tuller, *Solid State Ionics*, (1994), 72 59.
2. S.A. Kramer, H.L. Tuller, *Solid State Ionics*, (1995), 82, 15.
3. V.V. Kharton, F.M.B. Marques; A. Atkinson, *Solid State Ionics*, (2004), 174, 135.
4. F.W. Poulsen, M. Glerup, P. Holtappels, *Solid State Ionics*, (2000), 135, 595.
5. Glerup, O. F. Nielsen, F. W. Poulsen, *Journal of Solid State Chemistry*, (2001),160, 25.
6. M.T. Vandendorre, E. Husson, J.P. Chatry, D. Michel, *J. Raman Spectrosc*, (1983), 14, 63.
7. D.P. Fagg, J.R. Frade, M. Mogensen, J.T.S. Irvine, *Journal of Solid State Chemistry*, (2007), 180, 2371.

8. A.V. Shlyakhtina , J.C.C. Abrantes, L.L. Larina, L.G. Shcherbakova, Solid State Ionics, (2005), 176, 1653.
9. Chemical System: $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$: Phase Equilibria Diagrams Database version 2.1 for Windows 3.x, by: Staff of the NIST-ACERS Ceramic Phase Diagrams Data Center, Volume number 6.
10. Y. M. Chiang, D. Birnie e W.D. Kingery, Physical Ceramics, Jhohn Wiley & Sons, Inc., (1997), vol.5.
11. C.V. Thompson, H.J. Frost and F.Spaepen, Acta Metall. ,(1987), 35, 4, 887.
12. D.J. Srolovitiz, G.S. Grest, M.P. Anderson, Acta Metall., (1985), 33, 2233.
13. S. Bernik, G. Branković, S. Rustja, M. Žunić, M. Podlogar and Z. Branković, Ceramics International, In Press, Corrected Proof, Available online 3 May 2007
14. B. K. Roul, D. R. Sahu, S. Mohanty, B. C. Mohanty and S. K. Singh, Materials Chemistry and Physics, (2001), 67, 1.
15. J. McKittrick, L. E. Shea, C. F. Bacalski, E. J. Bosze, Displays,(1999), 19, 4.

5. Materiais a base de $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ com adição de Fe

As composições do tipo $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ podem ser materiais com potenciais aplicações para electrólitos sólidos. Entretanto suas propriedades estão longe de estarem optimizadas, e deste modo requerem mudanças na composição e processamento para ajuste nas suas propriedades de transporte, conforme já foi visto no capítulo anterior. Por exemplo, prováveis aplicações destes materiais requerem aumento da condutividade iónica e supressão da condutividade tipo-n sob condições redutoras. Esta contribuição residual tipo-n pode ser parcialmente diminuída em composições ricas em Yb, conforme foi visto no capítulo anterior. Entretanto este tipo de modificação composicional causa decréscimo também na condutividade iónica. Outra forma de se modificar os materiais do tipo pirocloro e as suas propriedades é por substituição parcial nas posições A e B com aditivos aliovalentes. A ampla faixa de valências acomodadas nas posições A e B é revelada pelo pirocloro original $\text{NaCaNbTaO}_6(\text{O},\text{OH},\text{F})$ e sugere possibilidades da substituição parcial do trivalente Yb^{3+} por dopantes aceitadores tais como A^{2+} e possivelmente até espécies A^+ . Do mesmo modo, o tetravalente Ti^{4+} pode ser substituído por aceitadores trivalentes. Já a substituição parcial com espécies pentavalentes provavelmente jogam um efeito contrário, i.e. aumentar o condutividade electrónica (tipo-n). Note-se que o principal requerimento para a substituição parcial é frequentemente relacionada aos raios catiónicos das espécies nas posições A e B. Por exemplo, a combinação de espécies aceitadoras com um raio catiónico grande na posição A com o catião relativamente pequeno na posição A provavelmente não se ajusta bem na estrutura de pirocloro e é frequentemente mais favorável para a formação de uma fase perovskite.

Portanto a substituição parcial do Ti por Fe no sistema $(\text{YbTi})_{4-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-y/2}$ foi testada para melhorar a sinterabilidade destes condutores iónicos e para ajustar as suas propriedades de transporte no estudo dos efeitos da adição de um aceitador.

Por um lado, um motivo para a escolha da adição do Fe é que este desloca a taxa de retração para temperaturas mais baixas e permite a preparação de materiais densos a mais baixas temperaturas de sinterização. Um outro motivo para esta escolha foi baseada na similaridade entre o raio iónico de Ti^{4+} e Fe^{3+} com coordenação 6, assumindo que o Fe^{3+} predomine assim como em outros materiais à base de ferrita com coordenação 6 (e.g.

perovesquitas). Desta forma, baseado na química de defeitos, este aditivo pode aumentar a condutividade, devido a criação de lacunas de oxigénio, e alargar o domínio electrolítico, uma vez que reverte a reacção da formação das espécies electrónicas.

Deste modo, foram testadas composições com a substituição parcial do Fe no lugar do Ti, mantendo o teor de Yb, para as seguintes composições: $\text{Yb}_2\text{Fe}_{0,02}\text{Ti}_{1,98}\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Yb}_2\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{1,95}\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Yb}_2\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_{1,9}\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Yb}_2\text{Fe}_{0,2}\text{Ti}_{1,8}\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Yb}_2\text{Fe}_{0,02}\text{Ti}_{1,98}\text{O}_{7-\delta}$. Além disso foram preparadas mais duas composições, uma delas com a adição de Fe no lugar do Ti e com excesso de Yb, $\text{Yb}_{2,05}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{1,9}\text{O}_{7-\delta}$, para a investigação do efeito duplo aceitador na rede do pirocloro e outra composição, $\text{Yb}_{1,98}\text{Ti}_{1,92}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{6,95}$, com adição de Fe no lugar do Ti e deficiência em Yb na posição A, para estudo dos efeitos de um aceitador e um dador, respectivamente. As taxas de aquecimento e arrefecimento foram de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e a temperatura de sinterização foi de 1600°C durante 5 h. A Tabela 2.2 no Capítulo 2., mostra o resumo com as composições, suas respectivas notações e ciclo térmico para as diferentes amostras da composição $(\text{YbTi})_{4-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-y/2}$.

A análise estrutural foi realizada por difracção de Raios-X para verificação da presença de fases nas composições, bem como a evolução do parâmetro de rede com a composição. O refinamento de Rietveld foi utilizado para verificar possíveis desordens catiónica e aniónica induzidas pela substituição parcial do Fe no lugar do Ti.

A microestrutura foi detalhadamente estudada por microscopia quantitativa, com as ferramentas apresentadas e discutidas no Capítulo 2. Observou-se que a variação na composição exerce efeitos determinantes no desenvolvimento microestrutural, em termos de tamanho de grão e melhoria da densificação.

As propriedades de transporte foram estudadas por espectroscopia de impedância e condutividade em função da pressão parcial de oxigénio e os resultados mais relevantes indicam melhoria da condutividade para composições com baixos teores de Fe e aumento da gama de pressões parciais de oxigénio de domínio da condutividade iónica. A diminuição da energia de activação faz com que estes materiais sejam concorrente à zircónia estabilizada com ítra em utilizações de temperatura intermédia. Para teores elevados de Fe as propriedades degradam-se, provavelmente devido a interacção entre os defeitos presentes na rede.

A determinação do número de transporte iónico por medidas de força electromotriz pelo método de Gorolev não foram conclusivas, deixando algumas ambiguidades de interpretação, pelo que se optou por não as apresentar neste trabalho, sendo por isso um tema a explorar num trabalho futuro.

5.1. Caracterização estrutural

Neste tópico foi utilizada a difracção de Raios-X para confirmar a estrutura das composições e determinar os respectivos parâmetros de rede, bem como para averiguar a eventual existência de segundas fases. A distribuição dos defeitos catiónicos nas posições de rede foi analisada por refinamento de Rietveld para a composição $\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{6,975}$.

5.1.1. Caracterização por difracção de raio-X

Conforme descrito no Capítulo 2 efectuaram-se ensaios de difracção de raio-X em todas as composições. Os resultados mostraram que as composições do sistema são monofásicas (Fig. 5.1). O parâmetro de rede, entretanto não apresentou grandes variações, provavelmente devido a proximidade dos raios iónicos do Fe^{3+} ($r_{\text{Fe}}=0,645 \text{ \AA}$) e do Ti^{4+} ($r_{\text{Ti}}=0,605 \text{ \AA}$). A Fig. 5.2 mostra a comparação entre os parâmetros de rede variando com a quantidade de Yb e Fe para as composições $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-d}$ e $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-d}$, respectivamente.

5.1.2. Refinamento de Rietveld

Escolheu-se a amostra $\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{6,75}$ para a investigação da desordem catiónica conforme apresentada na Tabela 5.1. O resultado do refinamento estrutural mostra a substituição parcial de Fe no lugar do Ti não induz nenhuma desordem notável entre a posição A e B da estrutura do pirocloro, que possa ser detectada pelo refinamento. Deste modo não é possível deduzir alguma informação sobre a criação de lacunas de oxigénio a partir do ajuste obtido pelo refinamento devido a pequena quantidade de Fe e a baixa

amplitude na dispersão do oxigênio. Entretanto um valor bastante alto dos parâmetros térmicos para a posição B pode indicar presença de alguns deslocamentos aleatórios do centro do tetraedro dos íons Ti/Fe devido alguma concentração de defeitos (que poderia ser devido a lacunas de oxigênio).

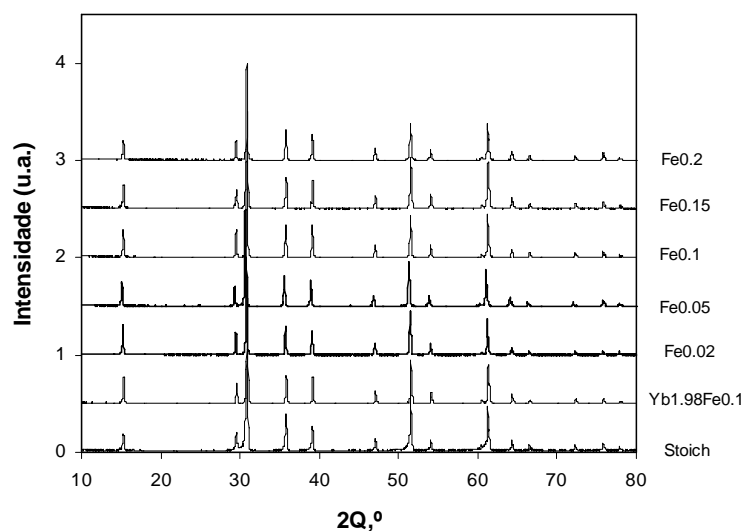


Fig. 5.1 Sequência de difractogramas de Raios-X das composições $(\text{YbTi})_{4-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-y/2}$ e estequiométrica: Stoich, Yb1.98Fe0.1, Fe0.02, Fe0.05, Fe0.1, Fe0.15, Fe0.2.

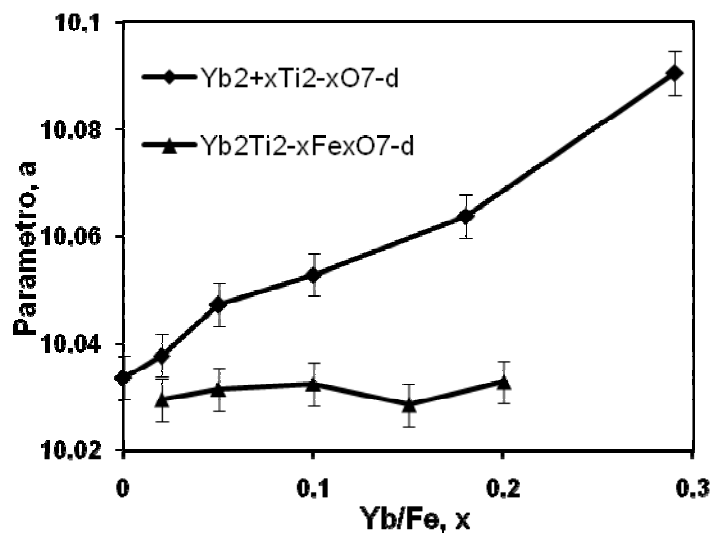


Fig. 5.2 Comparação da dependência do parâmetro de rede de materiais $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-d}$ e $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-d}$ com o desvio de estequiometria x (Yb ou Fe).

Tabela 5.1 Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos (B_{iso}) para composição $\text{Yb}_2\text{Ti}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_7$. Grupo espacial $Fd-3m$; parâmetro de rede: $a = 10.0315(6)$ Å. Factores de confiabilidade: $R_p = 9.13$ %, $R_{\text{wp}} = 12.3$ %. Fórmula química obtida pelo refinamento: $(\text{Yb}_{2.00}\text{Ti}_{0.00})(\text{Ti}_{1.95}\text{Fe}_{0.05})\text{O}_7$.

Átomo	Posição	Ocupação	x	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Yb(1)	$16d(0\ 0\ 0)$	1.0	0	0	0	0.21(2)
Ti(1)	$16d(0\ 0\ 0)$	0.0	0	0	0	0.21(2)
Ti(2)	$16c(1/2\ 1/2\ 1/2)$	0.95	0.5	0.5	0.5	0.67(5)
Fe(2)	$16c(1/2\ 1/2\ 1/2)$	0.05	0.5	0.5	0.5	0.67(5)
O(1)	$48f(1/8\ 1/8\ 1/8)$	1	0.125	0.125	0.125	1.00
O(2)	$8b(x\ 1/8\ 1/8)$	1	0.4243(5)	0.125	0.125	1.00

5.2. Caracterização microestrutural

5.2.1. Morfologia dos grãos e fracção porosa

As amostras do sistema $(\text{YbTi})_{4-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-y/2}$ apresentaram, de modo geral, alto grau de densificação, bem como um acentuado crescimento do tamanho de grão conforme aumenta o teor de Fe e para as composições onde o teor de Yb permanece constante (Fig. 5.3 e 5.4). Na inspecção da homogeneidade da distribuição do tamanho de grãos utilizou-se o mesmo procedimento do capítulo anterior, e verificou-se que nenhuma composição passou no teste de normalidade, Apesar disso a composição 0.1/1.98 apresenta a melhor homogeneidade, enquanto que a composição 0.05/2.05, mostra a distribuição mais heterogénea. (Tabela 5.2). A composição $\text{Yb}_{1.98}\text{Fe}_{0.1}$, exibe tamanho médio de grão maior do que a sua similar $\text{Fe}_{0.1}$, assim como um $CV(x)$ mais baixo também.

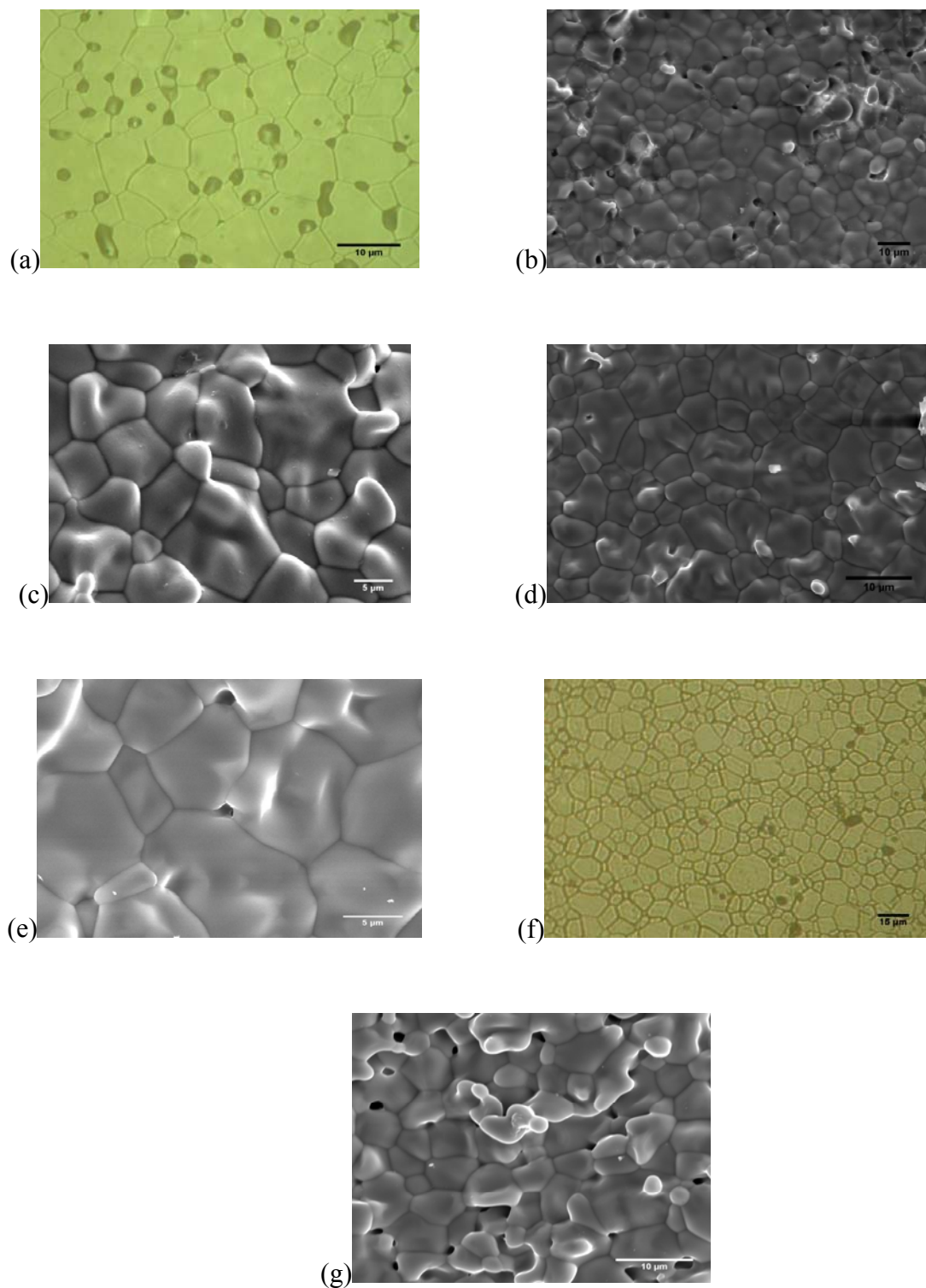


Fig. 5.43 Microestruturas das composições $(\text{YbTi})_{4-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-y/2}$: (a) $\text{Fe}_{0.2}$, (b) $\text{Fe}_{0.05}$, (c) $\text{Fe}_{0.1}$, (d) $\text{Fe}_{0.15}$, (e) $\text{Fe}_{0.2}$, (f) $\text{Yb}_{1.98}\text{Fe}_{0.1}$, (g) $\text{Yb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}$

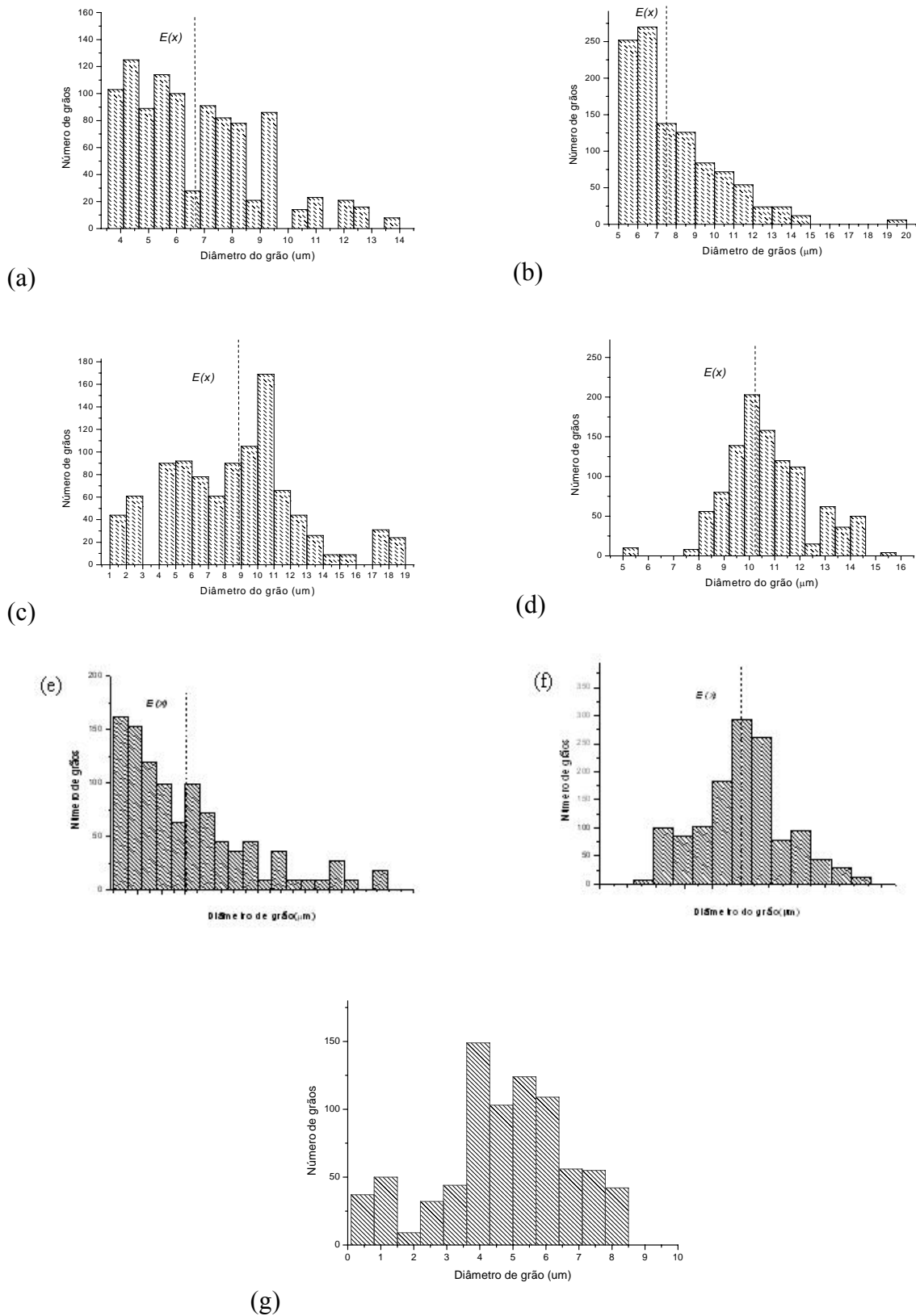


Fig. 5.4 Histogramas com as distribuições de tamanhos de grãos das composições à base de $(\text{YbTi})_{4-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-y/2}$: (a) Fe0.2, (b) Fe0.05, (c) Fe0.1, (d) Fe0.15, (e) Fe0.2, (f) $\text{Yb}_{1.98}\text{Fe}_{0.1}$, (g) $\text{Yb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}$

Tabela 5.2 Dados microestruturais das composições à base do sistema $(\text{YbTi})_{4-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-y/2}$

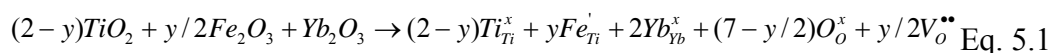
notação	Composição nominal	Parâmetros morfológicos		
		Diâmetro (μm)		
		$E(x)$	$SD(x)$	$CV(x)$
Fe0.02	$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_{6,99}$	6,6	2,3	0,34
Fe0.05	$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{6,75}$	7,6	2,5	0,32
Fe0.1	$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{6,95}$	8,8	2,8	0,31
Fe0.15	$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{6,925}$	10,2	2,9	0,28
Fe0.2	$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{6,9}$	20,3	4,6	0,23
Yb1.98Fe0.1	$\text{Yb}_{1,98}\text{Ti}_{1,92}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{6,95}$	18,1	2,2	0,12
Yb2.05Fe0.05	$\text{Yb}_{2,05}\text{Ti}_{1,9}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{6,75}$	4,5	2,7	0,6

5.3. Estudo das propriedades de transporte

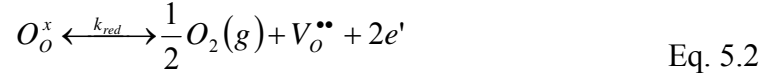
5.3.1. Tendências da química de defeitos esperada

Todas as amostras listadas na Tabela 2.2 foram caracterizadas por espectroscopia de impedâncias em ar. Além disso, algumas amostras foram caracterizadas com base na variação da condutividade com a pressão parcial de oxigênio, com intuito de separar contribuições de condutividade iônica e eletrônica.

A química de defeitos deverá ser principalmente dependente da composição, tendo a caracterização estrutural indicado como provável a inserção de Fe^{3+} em posições de Ti^{4+} , com compensação por lacunas de oxigênio, de acordo com a seguinte equação:



Simultaneamente, o acréscimo de concentração de lacunas de oxigénio, segundo a lei de acção das massas provoca o decréscimo da concentração de electrões, conforme a equação abaixo:



Para as duas composições com excesso de Yb ($\text{Yb}_{2,05}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{1,9}\text{O}_{7-\delta}$) e com deficiência ($\text{Yb}_{1,98}\text{Ti}_{1,92}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{6,95}$), espera-se a co-existência de efeitos combinados. A composição $\text{Yb}_{2,05}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{1,9}\text{O}_{7-\delta}$, tem, provavelmente, efeitos da adição dupla de aceitador Fe_{Ti} (Eq.5.1) e de uma fracção de Yb^{3+} em posição *anti-site*, actuando igualmente como aceitador, conforme se discutiu no capítulo anterior (Eq. 4.1). Pelo contrário, a composição $\text{Yb}_{1,98}\text{Ti}_{1,92}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{6,95}$ combina o efeito da adição do aceitador com Ti^{4+} em posição *anti-site*, correspondente a adição parcial de um dador, como também se propôs no capítulo anterior (Eq 4.3).

5.3.2. Efeitos microestruturais nas propriedades de transporte

Os espectros de impedância foram analisados com os *softwares* Boukamp e ISA de modo a determinar os valores das resistências de interior de grão e fronteira de grão e respectivas capacitâncias. Os espectros apresentam geralmente arcos ligeiramente abatidos, cuja análise foi efectuada admitindo componentes (RQ) em alternativa a (RC) perfeitos (ver Capítulo 2). A amplitude de cada arco na representação de $-Z''$ versus Z' corresponde à respectiva resistência e a frequência no topo de cada arco corresponde à frequência de relaxação $f_i = (2\pi R_i C_i)^{-1}$.

Os espectros de impedância obtidos consistiram, essencialmente, em uma ou duas contribuições principais e estas foram atribuídas ao interior do grão (gama de alta frequência) e fronteira (gama de frequência intermediária), conforme esperado pelas diferenças existentes nas frequências de relaxação, e possivelmente ainda parte de um arco adicional a baixas frequências, correspondente a processos de eléctrodo (Fig. 5.4).

Conforme se verificou no capítulo anterior as diferenças de frequência de relaxação entre o interior de grão e a fronteira devem-se essencialmente à grande

diferença entre a espessura da fronteira propriamente dita e o tamanho de grão, originando diferenças de capacitância de 2 a 3 ordens de grandeza.

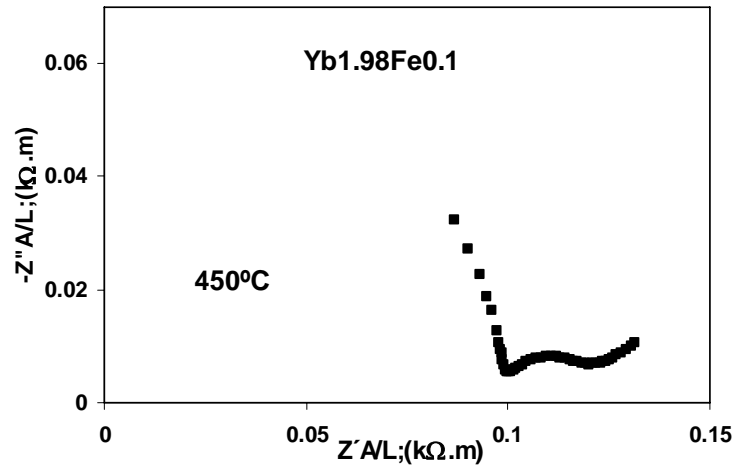


Fig. 5.4 Espectro de impedância obtido em ar a 450°C , para a composição $\text{Yb}_{1.98}\text{Fe}_{0.1}$

O comportamento eléctrico pode ser modificado por alterações na composição e/ou por diferenças microestruturais. Na Fig. 5.5 observa-se que as diferenças correspondentes a alterações de composição exercem efeitos sobre as componentes de interior e de fronteira de grão. Os efeitos dos aspectos microestruturais devem estar relacionados mais directamente com a fronteira do grão, podendo ser aproximadamente analisados em função do número de fronteiras por unidade de espessura da amostra decresce com o aumento de tamanho de grão, isto é, $N \approx L/d_g$, sendo L a espessura e d_g , o tamanho médio de grão. Na prática, os efeitos das alterações microestruturais são menos significativos do que alterações de composição, como pode verificar-se na Tabela 5.2 e Fig. 5.5. Os outros exemplos das Fig. 5.6 e Fig. 5.7 mostram também os efeitos da variação da composição nas componentes do interior do grão e novamente os efeitos combinados do tamanho de grão e da natureza da fronteira.

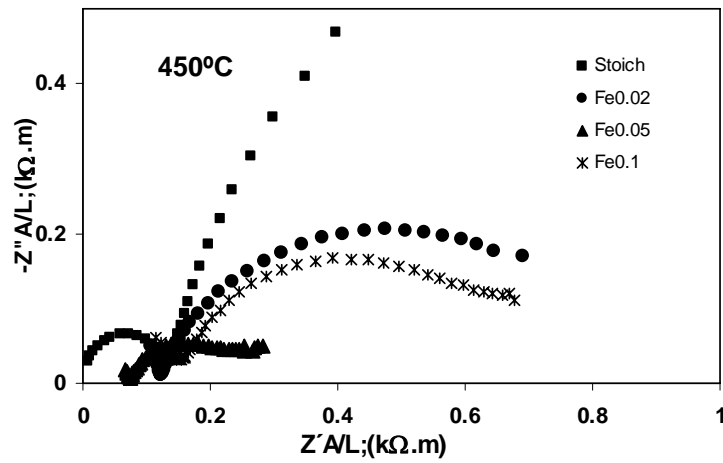


Fig. 5.5 Espectros de impedância obtido em ar a 450°C, para as composições Stoich, Fe0.02, Fe0.05 e Fe0.1.

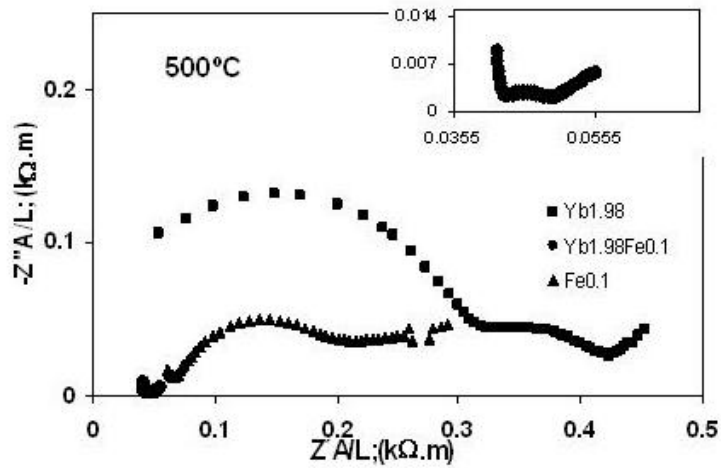


Fig. 5.6 Espectros de impedância obtido em ar a 500°C, para as composição Yb1.98Fe0.1, Yb1.98 e Fe0.1.

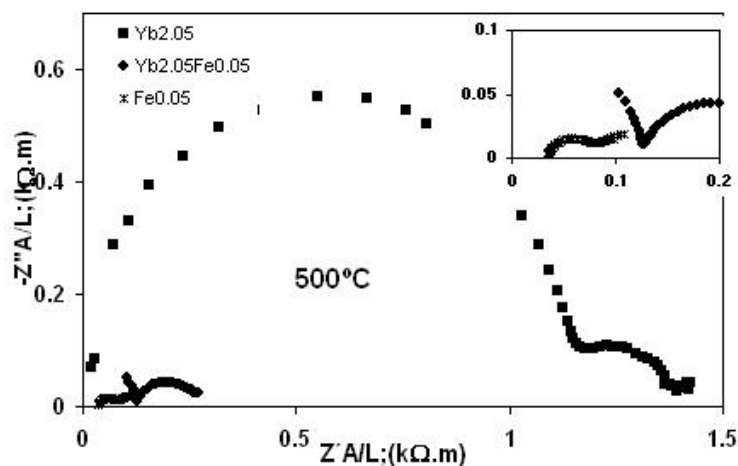


Fig. 5.7 Espectros de impedância obtidos em ar a 500°C, para as composições $\text{Yb}_{2.05}$, $\text{Yb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}$ e $\text{Fe}_{0.05}$.

5.3.3. Propriedades Volúmicas

A condutividade de interior de grão pode ser obtida directamente a partir da correspondente resistência, com correcção relativa às dimensões da amostra, conforme já foi dito no capítulo anterior. Deste modo, foram obtidos os conjuntos de resultados apresentados nas Fig. 5.8, Fig. 5.10, Fig. 5.10 e Fig. 5.11.

Deve-se lembrar que, as Eqs. 4.1 e 5.1 predizem o excesso de Yb nas composições do sistema $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ e, de acordo com a química de defeitos, a adição de Fe no sistema $(\text{YbTi})_{4-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-y/2}$ deve exercer efeitos similares, no entanto, as correspondentes mudanças estruturais são significativamente diferentes. Por exemplo, as amostras não estequiométricas com excesso de Yb sinterizadas a idênticas condições (1600°C e arrefecida a 1°C/min) mostram expansão significativa da rede com o aumento do teor de Yb e no sistema $(\text{YbTi})_{4-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-y/2}$ ocorrem menores efeitos relativos ao teor de Fe (Fig. 5.2)

Observa-se que a adição de Fe melhorou a condutividade do interior do grão em todas as composições, tanto para aquelas sem variação no teor de Yb quanto para as composições $\text{Yb}_{1.98}\text{Fe}_{0.1}$ e $\text{Yb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}$ (Fig. 5.8). Entretanto para as composições onde o teor de Yb é constante, a condutividade do interior do grão cresce apenas para as pequenas adições de Fe sendo essa tendência revertida para as composições com mais alto teor. (Fig. 5.9). De igual modo as energias de activação apresentam valores tanto mais

baixos quanto melhores são os níveis de condutividade a temperaturas intermédias (Tabela 5.3).

As mudanças na condutividade iónica podem estar relacionadas com diferenças na concentração de transportadores de cargas $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ e/ou diferenças na mobilidade μ_V , descritas por:

$$\sigma_I = 2e[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] \mu_\text{V} \quad \text{Eq. 5.3}$$

Desta forma, o acréscimo na concentração pode explicar o incremento na condutividade volúmica relativamente a pequenos teores de Fe. Entretanto isto não ocorre para amostras com mais altos teores, podendo indicar decréscimo na mobilidade ou aprisionamento de portadores de carga. A Fig. 5.12 mostra as previsões de mobilidade, onde a concentração nominal de cargas foi estimada assumindo que o Fe é principalmente trivalente com defeitos iónicos predominantes. Os resultados mostram decréscimo na mobilidade com teores de Fe crescentes (Fig. 5.9).

O decréscimo de condutividade para teores excessivos de Fe também pode ser atribuível ao aprisionamento das lacunas de oxigénio, a exemplo do que ocorre com outros materiais, tais como $\text{CaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. Neste caso, foi observado decréscimo de coordenação dos catiões Fe^{x+} , indiciando o aprisionamento de lacunas [1]. Uma forte interação entre os catiões trivalentes e lacunas de oxigénio também já foi identificada em fluorites com altos teores de aditivos trivalentes [2].

A composição $\text{Yb}_{1.98}\text{Fe}_{0.1}$ apresenta condutividade mais alta quando comparada a composição $\text{Fe}_{0.1}$ e bastante superior à composição $\text{Yb}_{1.98}$ (Fig. 5.10), embora sem diferenças significativas nas energias de activação (Tabela 5.3). A química de defeitos da composição em questão pode combinar a presença do aceitador com um efeito oposto por parte de Ti^{4+} em posições de Yb^{3+} , com carácter análogo a um dador, devido ao excesso da razão $(\text{Ti}+\text{Fe}):\text{Yb}$. Deste modo, verifica-se que a melhoria de condutividade da amostra $\text{Yb}_{1.98}\text{Fe}_{0.1}$ contraria a tendência da concentração de lacuna de oxigénio, indicando aumento de mobilidade, atribuível à presença de Ti^{4+} em posições *anti-site*, em conformidade, com resultados já anteriormente discutidos.

O excesso de Yb exerce efeitos contrários ao excesso de Ti, traduzindo-se em decréscimo de mobilidade, como se depreende das diferenças de condutividade entre as amostras $\text{Yb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}$, $\text{Fe}_{0.05}$ e $\text{Yb}_{2.05}$. Nestas amostras, a concentração de lacunas deveria corresponder à soma dos conteúdos de Fe e excesso de Yb, discordando assim da relação entre condutividades daquelas amostras. Estes novos resultados são igualmente indicativos de que o excesso de Yb (em posição *anti-site*) exerce um papel negativo na mobilidade. Estas tendências também são concordantes com os resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior.

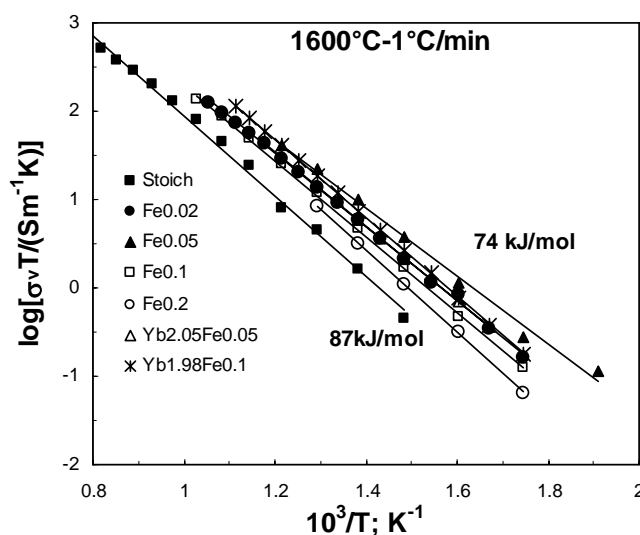


Fig. 5.8 Valores de condutividades volúmicas das composições estequiométricas, $\text{Fe}_{0.02}$, $\text{Fe}_{0.05}$, $\text{Fe}_{0.1}$, $\text{Fe}_{0.2}$, $\text{Yb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}$ e $\text{Yb}_{1.98}\text{Fe}_{0.1}$.

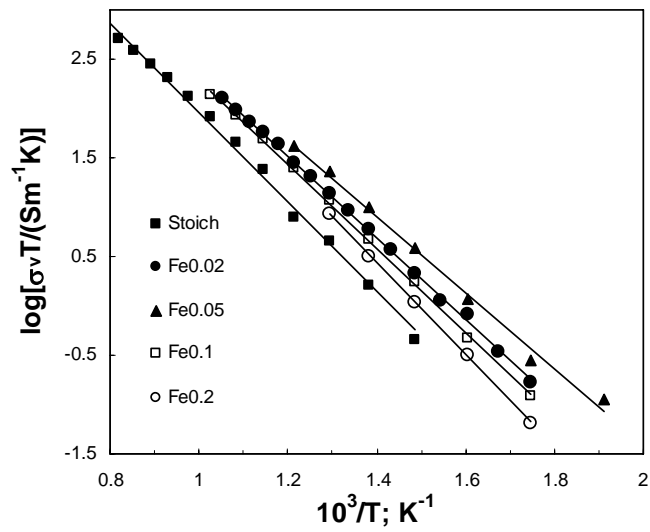


Fig. 5.9 Valores de condutividades volúmicas das composições estequiométricas, Fe0.02, Fe0.05, Fe0.1, Fe0.2.

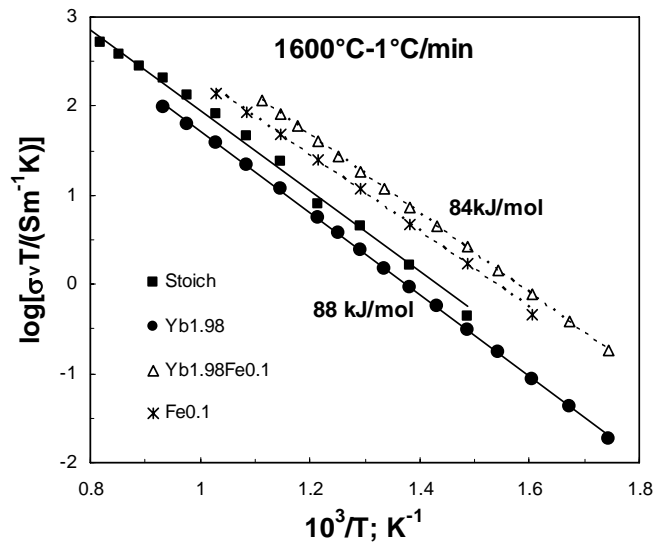


Fig. 5.10 Valores de condutividades volúmicas das composições estequiométricas, Fe0.1, Yb1.98Fe0.1 e Yb1.98Fe0.1

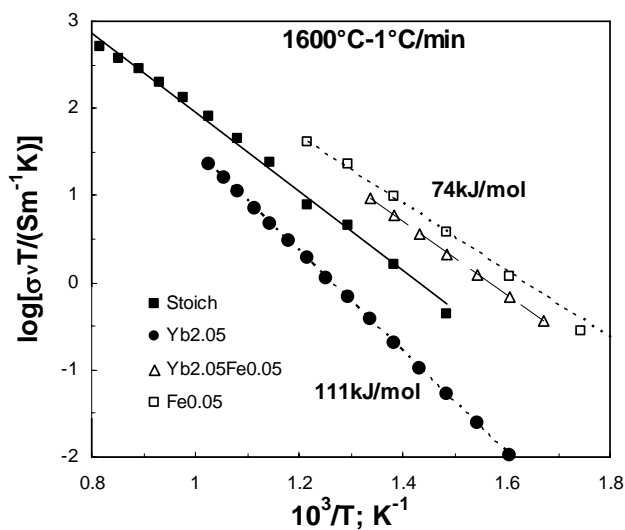


Fig. 5.11 Valores de condutividades volúmicas das composições estequiométricas, Fe0.05, Yb2.05 e Yb2.05Fe0.05.

Tabela 5.3 Valores de energia de activação e condutividades para as composições preparadas a diferentes processos e historias térmicas. (σ_{400} representa a condutividade medida em ar a 400°C)

Composição	Notação	σ_{400} (S/m)	E_{a_v} [KJ/mol]
$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{6.99}$	Fe0.02	3.2E-03	80
$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{6.975}$	Fe0.05	4.9E-04	74
$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{6.95}$	Fe0.1	2.6E-03	82
$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6.9}$	Fe0.2	1.6E-03	89
$\text{Yb}_{2.05}\text{Ti}_{1.9}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{6.975}$	Yb2.05Fe0.05	3.2E-03	80
$\text{Yb}_{1.98}\text{Ti}_{1.92}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{6.95}$	Yb1.98Fe0.1	3.9E-03	85

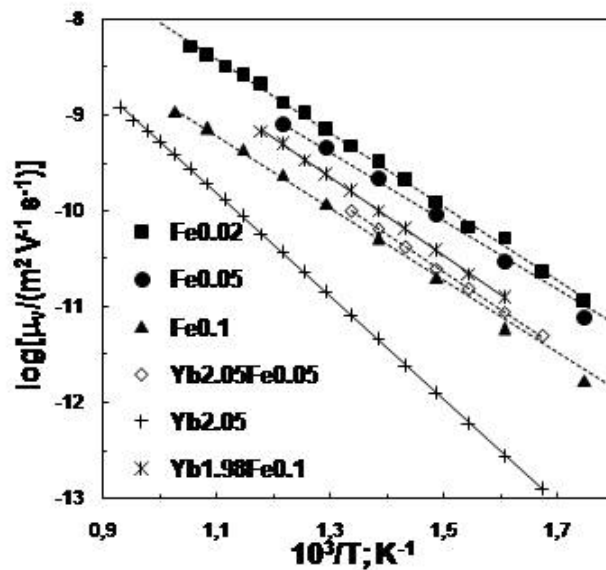


Fig. 5.12 Valores estimados da mobilidade baseados na condutividade do interior do grão em ar e concentração de lacunas de oxigênio para composições com a substituição parcial do Fe no lugar do Ti e A composição Yb2.05

5.3.4. Comportamento das Fronteiras de Grão

Tal como na análise do comportamento de interior de grão, o comportamento das fronteiras de grão foi avaliado a partir dos correspondentes parâmetros de ajuste dos espectros de impedância, sendo então os valores da resistência combinados com a razão geométrica L/A para obter os resultados da Fig. 5.13 e seguintes. Alternativamente, foram analisados os efeitos de alterações microestruturais, de modo a contabilizar os efeitos do tamanho de grão no número de fronteiras de grão através da amostra (L/d_g), calculando então a resistência por fronteira de (Fig. 5.14), com exclusão de efeitos atribuíveis a diferenças de tamanho de grão e diferenças de geometria.

O comportamento das fronteiras de grão é ainda mais sensível a variação na composição do que o correspondente comportamento do interior de grão. A Fig. 5.14 mostra que estas diferenças excedem largamente o previsível efeito de diferenças de tamanho de grão. O acréscimo do teor de Fe no sistema melhora o comportamento da fronteira de grão para baixos teores de Fe em amostras com valor de Yb constante. Para

teores mais altos de Fe o comportamento da fronteira começa a piorar. Este pequeno excesso de Fe, a exemplo do excesso de Ti, estudado no capítulo anterior, tende a suprimir significativamente a resistência da fronteira de grão, como mostram os espectros da Fig. 5.5. Deste modo, um ligeiro excesso de Fe pode ter diversos efeitos benéficos na mobilidade iônica e no próprio comportamento das fronteiras de grão. Para os teores mais elevados de Fe não é de se excluir que ocorram alterações na natureza das fronteiras de grão, como se depreende das diferenças de tamanhos de grão (Tabela 5.2). De igual modo, as diferenças nos valores da razão de condutividades σ_v/σ_{fg} (Fig. 5.17) pode ser interpretada como uma manifestação de diferenças ao nível do potencial de cargas espaciais $\Delta\phi_o$, característico de fronteiras de grão resistivas [3, 4] de acordo com:

$$\frac{\sigma_v}{\sigma_{fg}} = \frac{\exp(2e\Delta\phi / KT)}{4e\Delta\phi / KT} \quad \text{Eq. 5.4}$$

Os efeitos combinados da adição de Fe e deficiência de Yb proporcionam os melhores resultados de condutividade de fronteira de grão, que vão muito além dos efeitos previsíveis de diferenças de tamanho de grão nas amostras $\text{Yb}_{1.98}\text{Fe}_{0.1}$ e $\text{Yb}_{1.98}\text{Fe}_{0.1}$ (Fig. 5.15). É possível que esta composição apresente a soma das melhorias mostradas nas composições com excesso de Ti no sistema $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$, visto no capítulo anterior, com os benefícios da substituição parcial de Fe no lugar de Ti (Fig. 5.17). Já o excesso de Yb na composição $\text{Yb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}$ parece não exercer grande influência no comportamento da fronteira de grão, quando comparada com a composição $\text{Fe}_{0.05}$ (Fig. 5.16). Apesar de termos concluído, no capítulo anterior, que a adição de Yb tende a melhorar o comportamento da fronteira, as condutividades não mostram nenhum efeito benéfico combinado (Fig. 5.17).

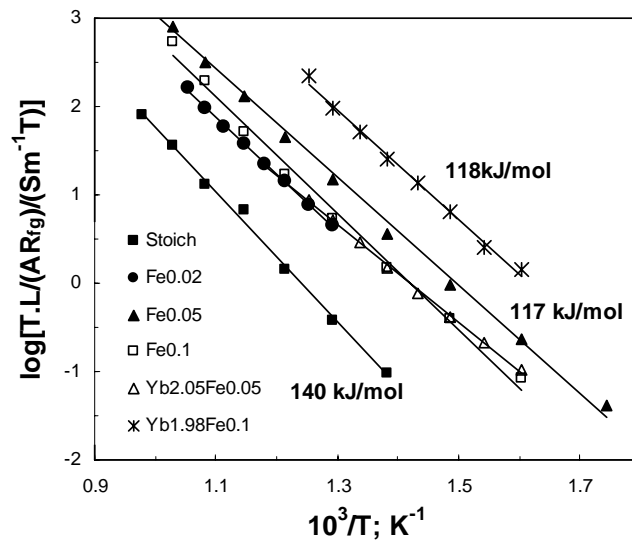


Fig. 5.13 Valores de condutividades das fronteiras de grão das composições estequiométricas Fe0.02, Fe0.05, Fe0.1, Yb2.05Fe0.05 e Yb1.98Fe0.1.

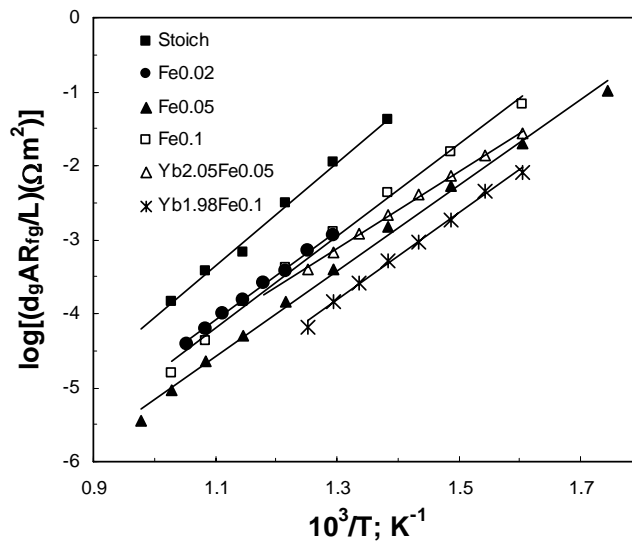


Fig. 5.14 Valores das resistências corrigidas pelo factor microestrutural das composições estequiométricas Fe0.02, Fe0.05, Fe0.1, Yb2.05Fe0.05 e Yb1.98Fe0.1.

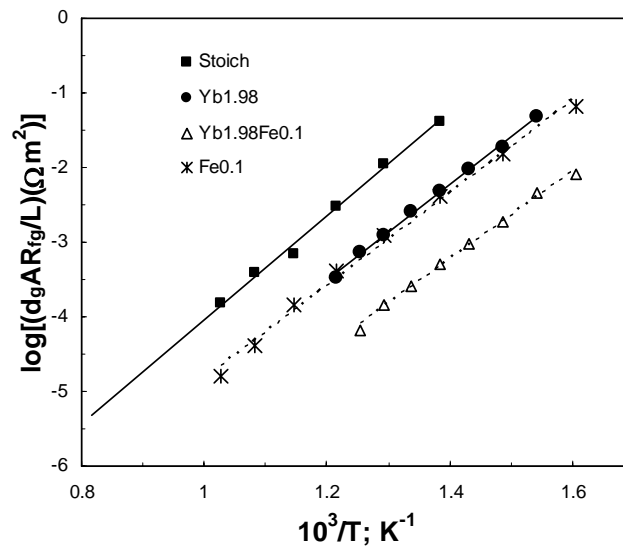


Fig. 5.15 Valores das resistências corrigidas pelo factor microestrutural das composições estequiométricas, Yb1.98, Fe0.1 e Yb1.98 e Fe0.1.

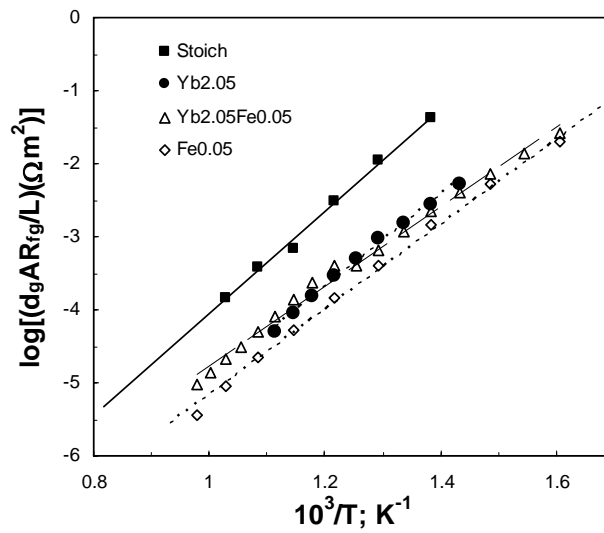


Fig. 5.16 Valores das resistências corrigidas pelo factor microestrutural das composições estequiométricas, Yb2.05, Fe0.05, Yb2.05Fe0.05 e Yb1.98Fe0.1.

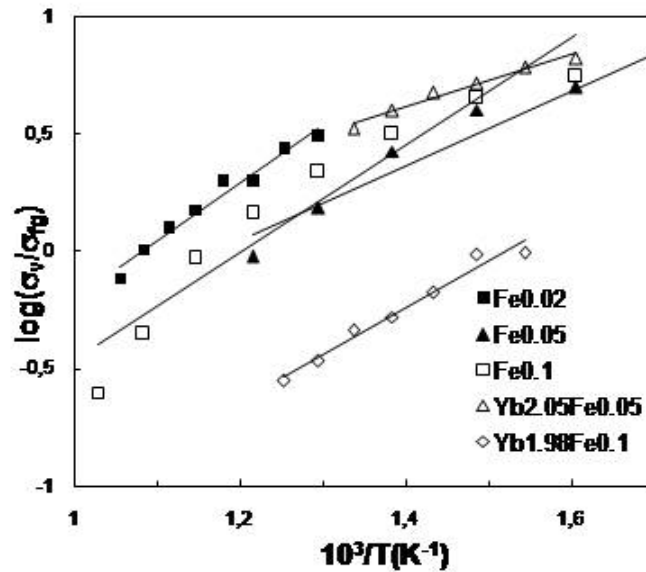


Fig. 5.17 Valores da variação do potencial de cargas versus o inverso da temperatura para as amostras com adição de Fe

5.3.5. Transporte Misto Iónico e Electrónico

Conforme se indicou no capítulo anterior a interpretação da dependência da condutividade total em função da pressão parcial de oxigénio baseou-se no pressuposto de que a condutividade iónica apenas depende da temperatura, sendo a variação com $p\text{O}_2$ unicamente atribuída a variações de condutividade electrónica do *tipo-n*, é:

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_{n,1} p\text{O}_2^{-1/n} \quad \text{Eq. 5.5}$$

Na prática, os resultados apresentados nas Fig. 5.18, Fig. 5.18, Fig. 5.20, Fig. 5.21 e Fig. 5.22 apresentam desvios significativos. Parte dos desvios poderá, eventualmente, ser atribuída a leituras de sensor de oxigénio incorrectas, geralmente observadas em gamas intermédias de valores de $p\text{O}_2$ [5]. Contudo, também se observam desvios acentuados na gama oxidante, dificilmente atribuíveis a incorrecções nas leituras do sensor. Este comportamento sugere que possíveis variações de estado de oxidação do Fe, dão origem a resultados de difícil interpretação, nomeadamente, existe alguma irreversibilidade no valor da condutividade, antes e após um ciclo de oxidação – redução.

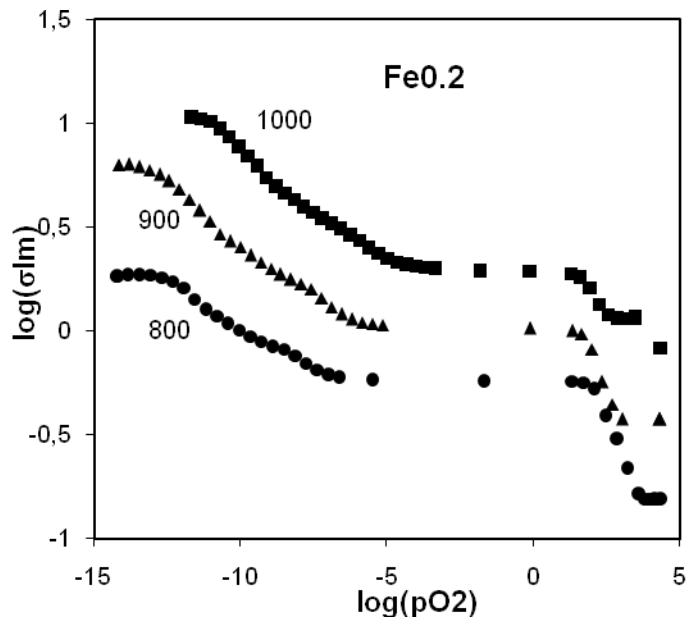


Fig. 5.18 Condutividade total da composição $\text{Fe}_{0.2}$ a 800, 900 e 1000°C

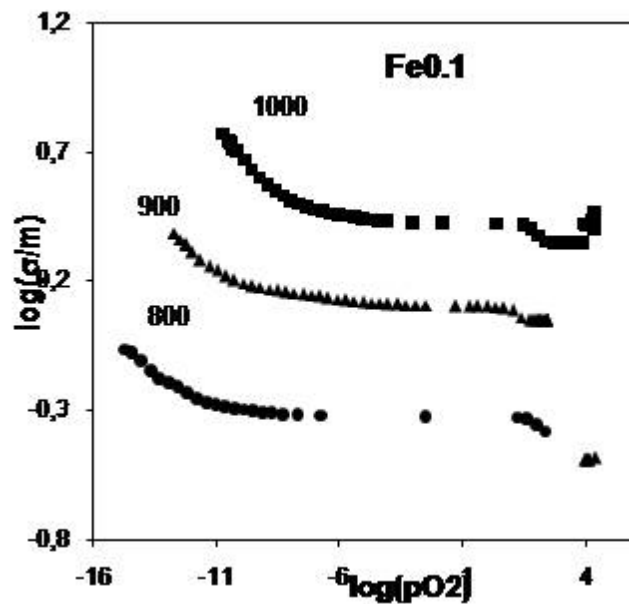


Fig. 5.19 Condutividade total da composição $\text{Fe}_{0.1}$ a 800, 900 e 1000°C.

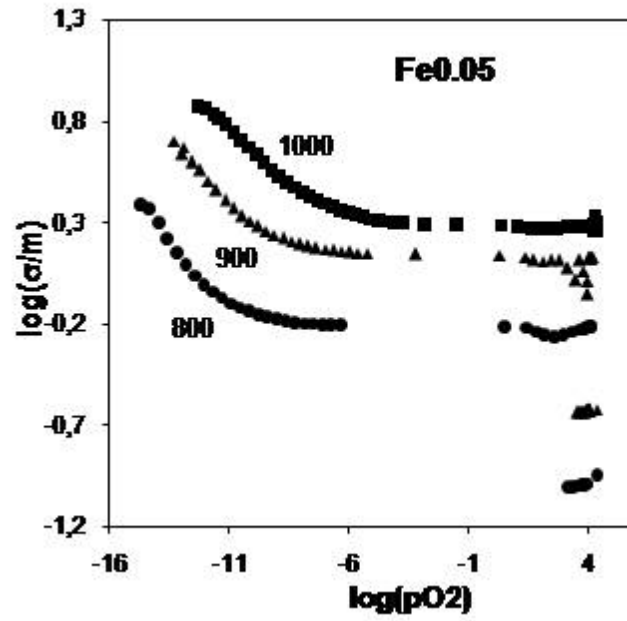


Fig. 5.20 Condutividade total da composição Fe0.05 a 800, 900 e 1000°C

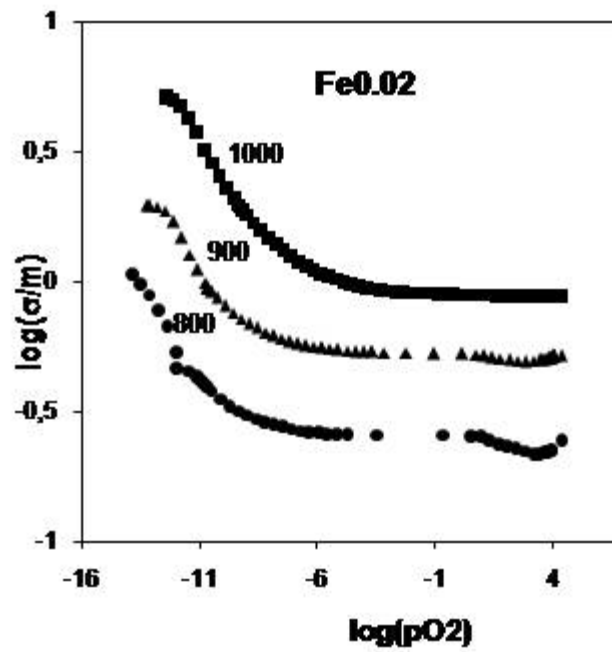


Fig. 5.21 Condutividade total da composição Fe0.02 a 800, 900 e 1000°C

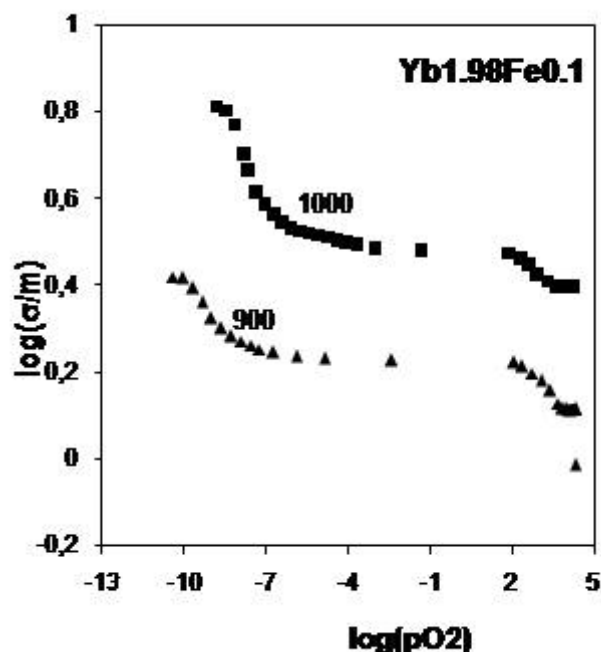


Fig. 5.22 Condutividade total da composição $\text{Yb}_{1.98}\text{Fe}_{0.1}$ a 900 e 1000°C

Os patamares da Fig. 5.22 mostram que o transporte iónico predomina nas condições oxidantes e intermediárias da pressão parcial de oxigénio. De facto, não se espera uma dependência significativa da condutividade iónica na pressão parcial de oxigénio e a Eq. 5.2 sugere uma lei de formação de $-1/4$ para a condutividade electrónica se for assumida uma concentração perto da constante das lacunas de oxigénio; isto proporciona a seguinte dependência da condutividade total:

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_{n,1} pO_2^{-1/4} \quad \text{Eq.(5.6)}$$

A Fig. 5.23 mostra que a substituição parcial do Ti por Fe origina um patamar iónico e desloca o início da condutividade electrónica para condições mais redutoras como esperado combinando as Eq. 5.1e 5.2. Embora o patamar iónico da composição estequiométrica $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ seja cerca de uma ordem de grandeza mais baixa que a condutividade de um electrólito padrão YSZ, as diferenças decrescem com a adição de Fe. Além do mais, a energia de activação é significativamente mais baixa para $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-y/2}$ com $y=0.02, 0.05$ e 0.1 (Tabela 5.3), mostrando que na realidade estes materiais podem competir com YSZ, a temperaturas intermediárias.

A Fig. 5.24 mostra que a adição de Fe suprime o início da condutividade *tipo-n* em condições típicas do combustível, confirmando, desse modo, o comportamento tipo aceitador da adição de Fe. Condições muito redutoras são provavelmente a causa de pelo menos a redução parcial do Fe^{3+} a Fe^{2+} , conforme já foi discutido, e dessa forma a coexistência dos dois estados de valência. De facto, a estrutura pirocloro facilmente acomoda significantes fracções catiões maiores na posição B sem colapsar, excepto possivelmente para transformação parcial de ordem-desordem. Isto pode explicar a boa estabilidade desses materiais mesmo quando as propriedades de transporte revelam significativa reducibilidade.

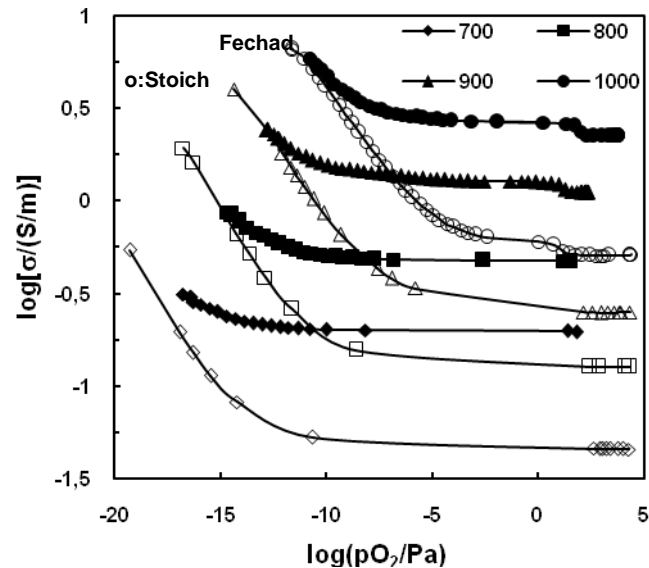


Fig. 5.23 Condutividade total da composição $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (símbolos abertos) e $\text{Yb}_2\text{Ti}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{6.95}$ (símbolos fechados) a 700, 800, 900 e 1000°C.

Tabela 5.4 Resumo com os resultados de condutividade vs pressão parcial de oxigénio para as amostras com adição de Fe sinterizadas a 1600°C e arrefecidas a 1°C/min. A $\sigma_{n,\text{Ref}}$ é estimada considerando P_{O_2} igual a : 10^{-10}Pa a 1000°C, 10^{-12}Pa a 900°C, 10^{-14}Pa a 800°C, 10^{-16}Pa a 700°C.

T (°C)	σ_1 (S/m)	$\sigma_{n,1}$ (S/m)	n	$\sigma_{n,\text{Ref}}$
		Fe0.02		
1000	8.80E-01	5.50E-03	4.00E+00	1.74E+00
900	5.25E-01	9.70E-04	4.00E+00	9.70E-01
800	2.50E-01	3.00E-04	4.00E+00	9.49E-01
		Fe0.05		
1000	1.95E+00	8.00E-03	4.00E+00	2.53E+00
900	1.37E+00	1.90E-03	4.00E+00	1.90E+00
800	6.10E-01	4.40E-04	4.00E+00	1.39E+00
		Fe0.1		
1000	2.65E+00	6.50E-03	4.00E+00	2.06E+00
900	1.26E+00	8.00E-04	4.00E+00	8.00E-01
800	4.75E-01	9.00E-05	4.00E+00	2.85E-01
		Fe0.2		
1000	1.10E+00	1.40E-01	6.00E+00	6.50E+00
900	3.50E-01	4.50E-02	6.00E+00	4.50E+00
800	1.20E-01	9.00E-02	1.00E+01	2.26E+00
		Yb1.98Fe0.1		
1000	2.50E+00	2.70E-02	4.00E+00	8.54E+00
900	1.30E+00	5.00E-03	4.00E+00	1.58E+00
800				

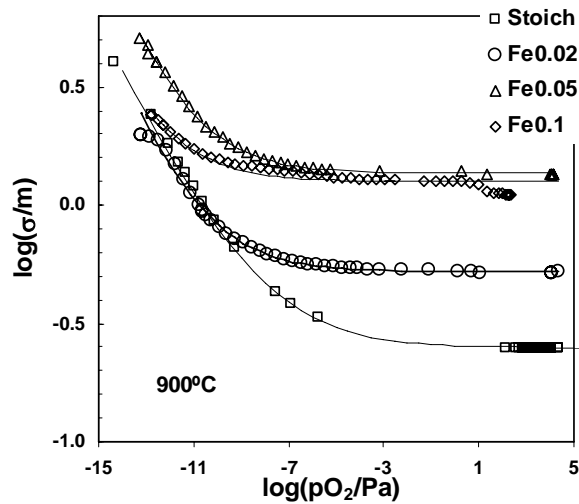


Fig. 5.24 Condutividade total para as composições do sistema $(\text{YbTi})_{4-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-y/2}$ a 900°C : Stoich= (quadrado), Fe0.02=(círculo), Fe0.05=(triângulo), Fe0.1=(diamante).

Portanto, de modo geral, pode-se concluir que a substituição de Ti por Fe tem uma série de vantagens em termos de sinterabilidade e melhoramento das propriedades de transporte para os materiais candidatos a electrólitos a base de $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. O Fe aumenta a condutividade intragranular dos pirocloros do tipo $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-d}$, e contribui para baixar sua resistência da fronteira de grão e dificulta sua reducibilidade por deslocar o início da contribuição *tipo-n* para condições muito redutoras. Estes efeitos benéficos são prejudicados por adição excessiva de Fe, possivelmente devido a interações electrostáticas entre o aditivo e as lacunas de oxigénio. A dependência da condutividade total com a pressão parcial de oxigénio mostra que estes materiais são próximos de condutores iónicos puros em ar. Diferenças na energia de activação da condutividade do interior de grão indicam que o Fe provoca aumento na concentração de lacunas de oxigénio, a mobilidade efectiva é muito mais baixa nas composições $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-d}$, provavelmente devido às fortes interações entre lacunas de oxigénio e as espécies trivalentes nas posições B.

Referências

1. F. Figueiredo, J. Waerenborgh, V. V. Kharton, H. Näge e J. R. Frade, *Solid State Ionics*, (2003),371.
2. T. Zhang, P. Hing, H.Huang, J. Kilner, *Solid State Ionics*, (2002), 567.
3. X. Guo, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.*, (2001), 148 (3) E121.
4. D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.C. Ruiz-Morales, J. Peña-Martínez, J.R. Frade, *Electrochimica Acta*,(2007), 52 2001.
5. F. M. B. Marques, G. P. Wirtz, *Journal of the American Ceramic Society*,(1991), V. 74, 3, 598.

6. Materiais a base de $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ com adição de Nb.

A substituição parcial do Ti por Nb no sistema $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-y/2}$ foi testada para ajustar as suas propriedades de transporte no âmbito do estudo dos efeitos da adição de um dador e melhorar a compreensão da química de defeitos. Pode-se esperar que a adição de Nb desencadeie duas acções; por um lado force o aumento do número de oxigénios na rede, criando oxigénios intersticiais e por outro, crie electrões, aumentando a condutividade *tipo-n*.

Desta forma, foram testadas composições com substituição parcial do Nb no lugar do Ti, mantendo o teor de Yb, para composições do tipo $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_{7+d}$, resultando nas amostras: $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{7+x/2}$, com $x=0.01, 0.02, 0.05$ e 0.1 . Além disso foram preparadas mais duas composições com excesso de Yb e adição parcial de Nb: $\text{Yb}_{2.1}\text{Ti}_{1.88}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{7.001}$ e $\text{Yb}_{2.1}\text{Ti}_{1.85}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{7.0025}$, onde são esperados efeitos combinados opostos, uma vez que a adição de Yb deveria actuar como aditivo aceitador, segundo o que foi visto nos capítulos anteriores. As taxas de aquecimento e arrefecimento foram de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e a temperatura de sinterização foi de 1600°C durante 5 h. A Tabela 2.3 no Capítulo 2, mostra o resumo com as composições, suas respectivas notações e ciclo térmico para as diferentes amostras desta série de composições.

Neste capítulo foi feito um estudo destes materiais baseado nas análises estrutural, microestrutural e de propriedades de transporte, buscando uma correlação entre estas. A análise estrutural foi realizada por difracção de Raios-X para verificação da eventual presença de segundas fases nas composições, bem como a evolução do parâmetro de rede com a composição. Com refinamento de Rietveld, observaram possíveis efeitos induzidos pela substituição parcial do Nb no lugar do Ti.

A microestrutura foi estudada por microscopia quantitativa, com as ferramentas apresentadas e discutidas no Capítulo 3. Observou-se que a variação na composição exerce efeitos determinantes no desenvolvimento microestrutural, sobretudo em termos de tamanho de grão.

As propriedades de transporte foram estudadas por espectroscopia de impedância e condutividade em função da pressão parcial de oxigénio. Os resultados mais relevantes indicam basicamente que a adição de Nb prejudica a condutividade total em ar e, de modo

geral, suprime a componente da fronteira de grão. Observa-se ainda um aumento da condutividade tipo-n. Para teores mais altos de Nb, a baixas pressões parciais de oxigénio, as concentrações electrónicas são constantes e fixadas pelo teor de Nb. A variação da condutividade total com a pressão parcial de oxigénio sugere que em condições mais oxidantes a química de defeitos do sistema é controlada por electrões em equilíbrio com o oxigénio em posição intersticial. O efeito combinado do excesso de Yb com a adição de Nb nas composições do tipo $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+d}$ mostra que o excesso de Yb não reverte totalmente o efeito do Nb, de onde pode-se supor que as adições de Nb exercem um duplo efeito de aumento de condutividade electrónica e diminuição de mobilidade iónica, como se verá adiante.

6.1. Caracterização estrutural

Conforme descrito no Capítulo 2 efectuaram-se ensaios de difracção de Raios-X em todas as composições. A partir dos difractogramas mostrado na Fig. 6.1 deduz-se que amostras desta composição são monofásicas. A entrada de Nb^{5+} em substituição de Ti^{4+} pode originar expansão da célula unitária devido à diferença entre os raios iónicos (Fig. 6.2 e Fig. 6.3).

O resultado do refinamento estrutural da Tabela 6.1 apresenta o refinamento para uma composição nominal Nb0.05. Em comparação com a composição estequiométrica $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, com posições cristalográficas 16d, 16c, 48f e 8b ocupadas por iões Yb, Ti, O(1), O(2) e respectivamente, a substituição parcial de Ti^{4+} por Nb^{5+} origina iões de oxigénio adicionais na estrutura de $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{7+d}$, com preenchimento de posições em cristalográficas 8a, correspondentes a oxigénio intersticial na notação de defeitos pontuais. O mesmo acontece com composições com excesso de titânio, que actua igualmente como dador (Tabela 4.6).

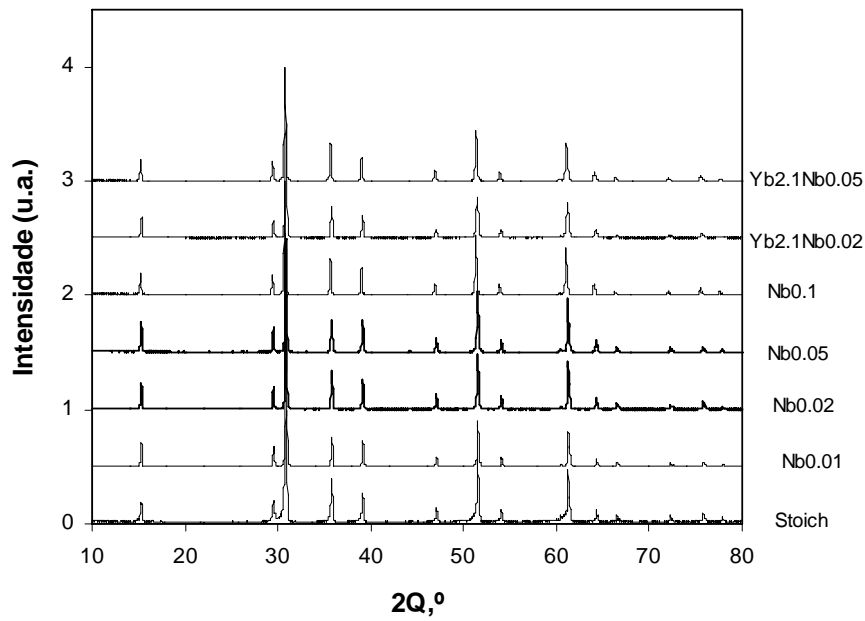


Fig. 6.1 Sequência de difractogramas de Raios-X das composições com adição de Nb sinterizadas a 1600°C e arrefecidas a 1°C/min.

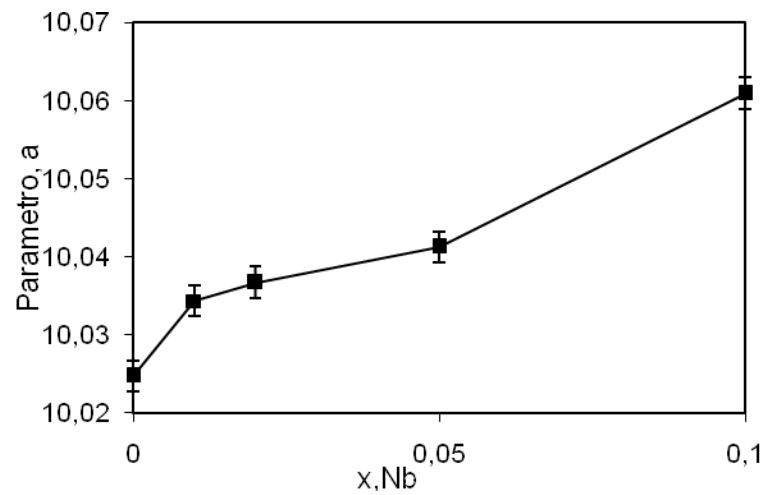


Fig. 6.2 Dependência do parâmetro de rede com as amostras do tipo $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+d}$.

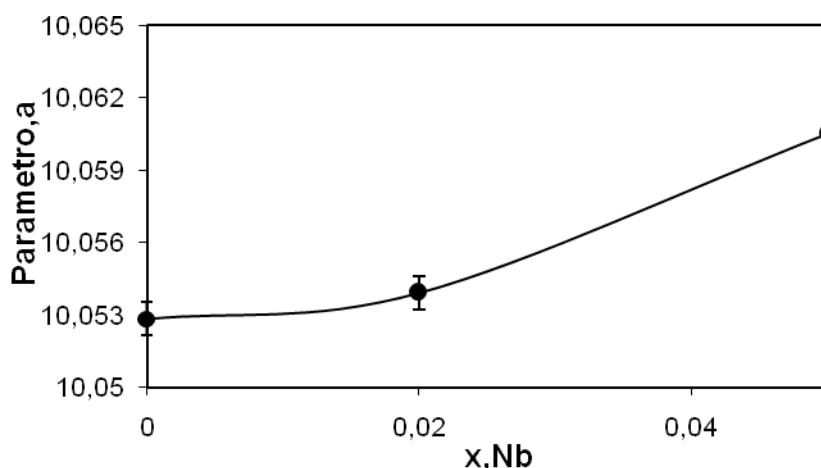


Fig. 6.3 Dependência do parâmetro de rede com as amostras do tipo $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+d}$: $\text{Yb}_{2.1}$, $\text{Yb}_{2.1}\text{Nb}_{0.02}$ e $\text{Yb}_{2.1}\text{Nb}_{0.05}$.

A Figura 6.4 mostra decréscimo das linhas de intensidade (311) e (331), normalmente associado ao aparecimento de desordem na estrutura [1], já anteriormente referido no capítulo IV.

Tabela 6.1 Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos (B_{iso}) para composição $\text{Yb}_2\text{Ti}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{7.025}$. espacial $Fd-3m$; parâmetro de rede: $a = 10.04002(7)$ Å. Factores de confiabilidade: $R_p = 11.3\%$, $R_{\text{wp}} = 14.8\%$ **Fórmula química obtida pelo refinamento:** $(\text{Yb}_{2.00}\text{Ti}_{0.00})(\text{Ti}_{1.95}\text{Yb}_{0.00}\text{Nb}_{0.05}) \text{O}(1)_{0.82}\text{O}(2)_6\text{O}(3)_{0.22}$. *Os parâmetros térmicos para as posições de oxigénios foram fixadas no refinamento.

Atom	Position	Ocupation	x	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Yb(1)	16d (0 0 0)	1.000(4)	0	0	0	0.05(2)
Ti(1)	16d (0 0 0)	0.000(4)	0	0	0	0.05(2)
Ti(2)	16c (1/2 1/2 1/2)	0.950(4)	0.5	0.5	0.5	0.22(7)
Yb(2)	16c (1/2 1/2 1/2)	0.000(4)	0.5	0.5	0.5	0.22(7)
Nb	16c (1/2 1/2 1/2)	0.05	0.5	0.5	0.5	0.22(7)
O(1)	48f(1/8 1/8 1/8)	0.82(2)	0.125	0.125	0.125	1.00(-)*
O(2)	8b(x 1/8 1/8)	1	0.4272(6)	0.125	0.125	1.00(-)
O(3)	8a(3/8 3/8 3/8)	0.22(2)	0.375	0.375	0.375	1.00(-)

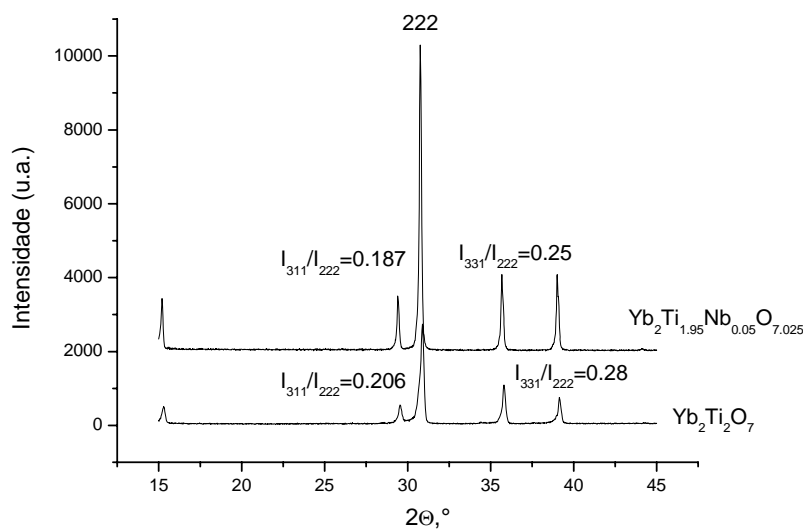


Fig. 6.4 Padrões de difração de raio-X para as composições estequiométrica e $\text{Yb}_2\text{Ti}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{7.025}$.

6.2. Caracterização microestrutural

As amostras $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_{7+d}$ e $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+d}$ sinterizadas a 1600°C apresentaram um acentuado crescimento do tamanho de grão com o teor de Nb (Fig. 6.5 e Fig. 6.6). O estudo da distribuição de tamanhos de grãos, efectuou-se de acordo com o teste de normalidade, referido em capítulos anteriores. A única composição a apresentar distribuição normal foi a Nb0.1, que também apresentou um coeficiente de variação mais baixo (Fig. 6.5b, Fig. 6.6b e Tabela 6.2).

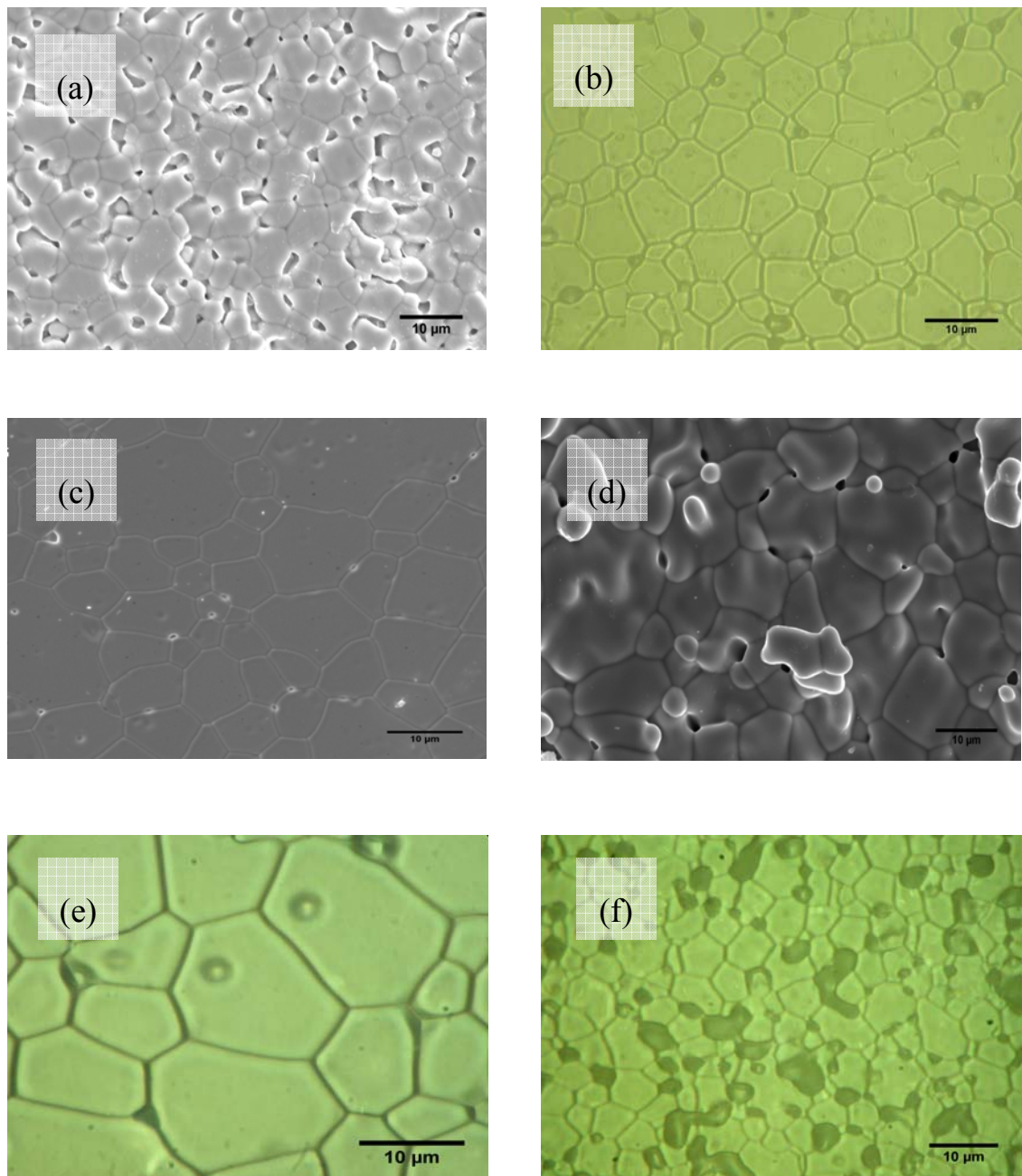


Fig. 6.5 Apresentação das microestruturas das composições dos tipos $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_{7+d}$ e $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+d}$: (a) Nb0.01, (b) Nb0.02, (c) Nb0.05, (d) Nb0.1, (e) Yb2.1Nb0.02 e (f) Yb2.1Nb0.05.

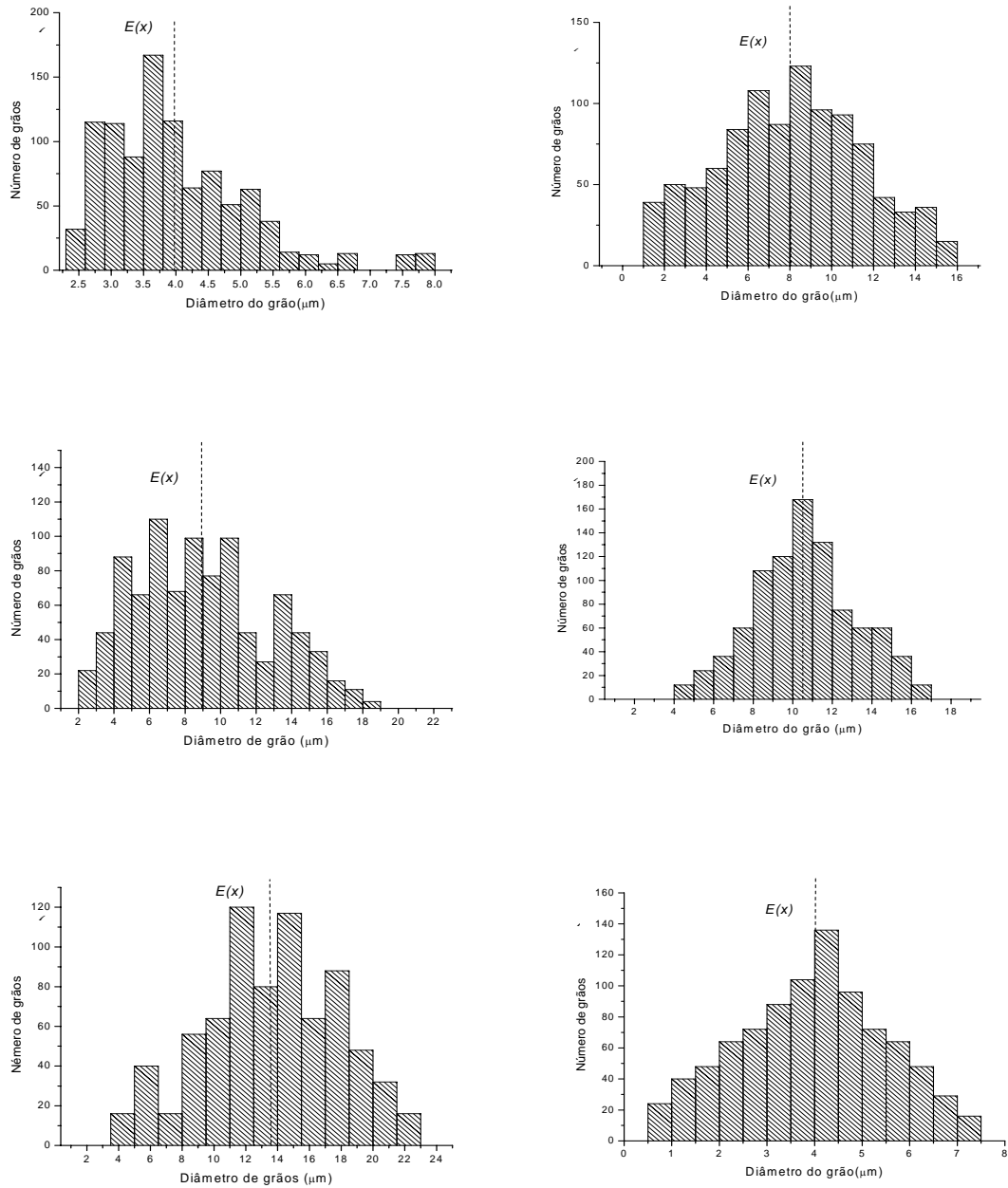


Fig. 6.6 Histogramas com as distribuições de tamanhos de grãos das composições dos tipos $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_{7+d}$ e $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+d}$: (a) Nb0.01, (b) Nb0.02, (c) Nb0.05, (d) 0.Nb0.1, (e) Yb2.1Nb0.02, (f) Yb2.1Nb0.05.

Tabela 6.2 Dados microestruturais das composições dos tipos $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_{7+d}$ e $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+d}$.

Notação	Composição Nominal	Parâmetros morfológicos				
		\varnothing (μm)			Poros %	$\varnothing_{\text{poros}}$ (μm)
		$E(x)$	$SD(x)$	$CV(x)$		
Nb0.01	$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,99}\text{N}$	4,0	1,2	0,3	16	1.5
Nb0.02	$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,98}\text{N}$	8,4	2,5	0,29	-	-
Nb0.05	$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,95}\text{N}$	9,6	3,6	0,37	-	-
Nb0.1	$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,95}\text{N}$	11,3	2,0	0,18	-	-
Yb2.1Nb	$\text{Yb}_{2,1}\text{Ti}_{1,88}$	14	2,8	0,2	-	-
Yb2.1Nb	$\text{Yb}_{2,1}\text{Ti}_{1,85}$	4,5	1,7	0,37	8	4

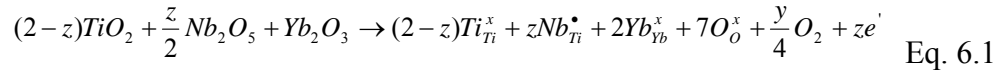
6.3. Estudo das propriedades de transporte

6.3.1. Tendências da química de defeitos esperada

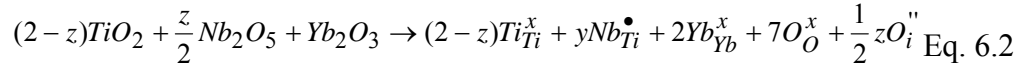
As propriedades de transporte das amostras com substituição parcial do Nb no lugar do Ti mantendo o teor de Yb (tipo $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+d}$) e aquelas com excesso de Yb, $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+d}$, foram estudadas por medições de condutividade.

O facto de o Nb ser um aditivo dador leva a crer que a sua adição na rede do pirocloro cause a criação de electrões aumentando a condutividade tipo-n, por outro lado a caracterização estrutural aponta conjuntamente para a provável inserção do Nb^{5+} em posições de Ti^{4+} , e a criação de iões de oxigénio intersticiais na estrutura do cristal $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

$\text{Nb}_x\text{O}_{7+d}$. Deste modo, a química de defeitos prevista para estas composições, deverá contemplar as seguintes equações:



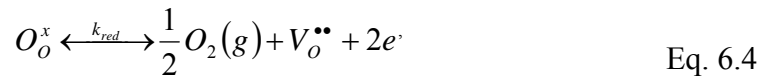
e



O resultado destas duas equações podem ser resumidas pela equação de defeitos de anti-Frenkel e as reações de redox responsáveis pelo início das contribuições da condutividade electrónicas, que são usualmente descritas pelas Eq.6.3 e 6.4, respectivamente.



e



Já as composições com excesso de Yb combinadas com a substituição parcial de Nb no lugar de Ti, do tipo $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+d}$ têm o efeito da adição do excesso de um aceitador, já apresentadas e discutidas no Capítulo 4 (Eq.4.1) combinadas com as Eq.6.1 e 6.2.

6.3.2. Transporte Misto Iónico e Electrónico

Conforme visto em capítulos anteriores a variação da condutividade total com a pressão parcial de oxigénio revela a dependência das concentrações de portadores de cargas iónicos e/ou electrónicas em função das condições de trabalho, usualmente conduzindo a uma dependência genérica para a condutividade total $\sigma = \sigma_1 + \sigma_{n,1}p\text{O}_2^{-1/n}$. Contudo este tipo de dependência é característico de materiais modificados com um aceitador, podendo ser significativamente alterado quando se usa um aditivo dador, como se

espera com a adição de Nb^{5+} em substituição de Ti^{4+} . As constantes de equilíbrio das Eqs. 6.3 e 6.4 podem ser escritas:

$$K_{aF} = [O_i^{\bullet}] [V_o^{\bullet\bullet}] / [O_o^x] \quad \text{Eq. 6.5}$$

$$K_{red} = n^2 [V_o^{\bullet\bullet}] P_{O_2}^{1/2} \quad \text{Eq. 6.6}$$

e combinadas com a condição de neutralidade eléctrica, modificada pela presença do dador $D^{\bullet} = \text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$, isto é:

$$[\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}] + 2[V_o^{\bullet\bullet}] = n + 2[O_i^{\prime\prime}] \quad \text{Eq. 6.7}$$

Para valores suficientemente elevados de concentração do dador é previsível que possam ocorrer patamares com os seguintes tipos de neutralidade eléctrica aproximada:

$$[\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}] = n \quad \text{Eq. 6.8}$$

$$[\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}] = 2[O_i^{\prime\prime}] \quad \text{Eq. 6.9}$$

Estes dois regimes aproximados são simulados na Fig. 6.7, correspondente a valores de constantes de equilíbrio $K_{aF}=10^{48} \text{ m}^{-6}$, $K_{red}=10^{68} \text{ m}^{-9} \text{ atm}^{1/2}$ e com composição $\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{7+d}$. Note-se a previsão dos dois patamares onde predominam electrões (em condições redutoras) ou iões oxigénio intersticiais (em condições oxidantes). Contudo, é improvável que a variação da condutividade total revele ambos os patamares, devido a grandes diferenças de mobilidade daquelas espécies. Note-se que é provável que existam várias ordens de grandeza de diferença entre as mobilidades electrónica e de iões oxigénio intersticiais (em posições 8a). Para simular estes efeitos foi prevista a variação de condutividades parciais e total, admitindo valores de mobilidades da ordem de $\mu_n=10^{-7} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\mu_v=10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $\mu_{O_i}=10^{-11} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, para electrões, lacunas de oxigénio e iões oxigénio intersticiais.

A Fig. 6.7 com um patamar electrónico em condições redutoras, seguido de um regime transiente com declive $-1/4$, em condições oxidantes, também se distingue do

comportamento típico de amostras nominalmente estequiométricas ou com excesso de Yb, i.e. $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-d}$, cujo regime electrónico com declive próximo de $-1/4$ ocorre em condições redutoras, seguido de um patamar (iónico) em condições oxidantes. Deste modo, estas duas tendências podem ser utilizadas como critérios para distinguir materiais com carácter predominantemente electrónico, determinado por uma espécie dadora, e materiais com transição de iónico para comportamento misto, geralmente relacionado com a presença de uma espécie aceitadora.

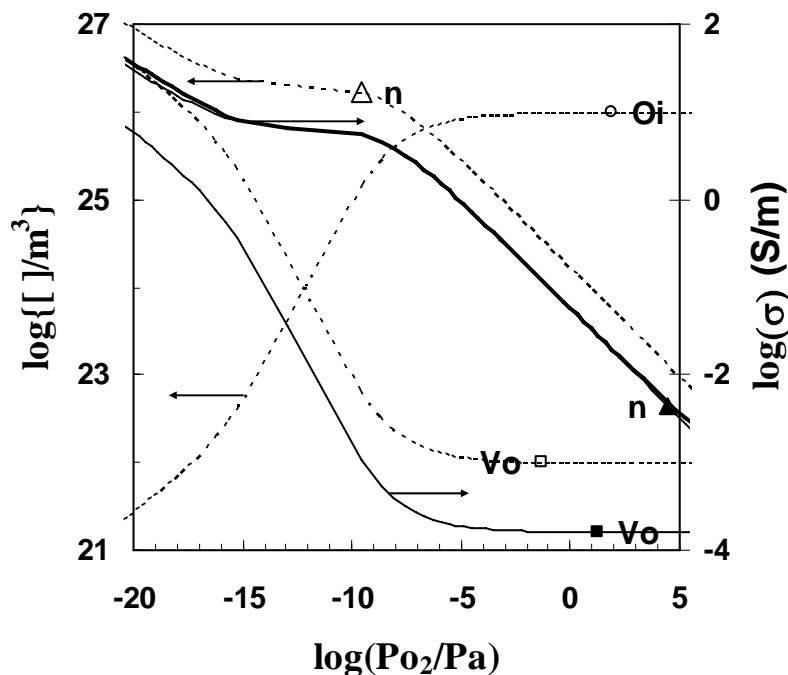


Fig. 6.7 Representação esquemática da concentração de defeitos e da condutividade em função da pressão parcial de oxigénio para uma composição $\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{7+d}$. As linhas pontilhadas são relativas ao eixo principal (concentração de defeitos) e as pontilhadas são relativas ao eixo secundário (condutividade).

A Fig. 6.7 mostra ainda que, para condições extremamente redutoras poderá detectar-se o início de um regime adicional de redução, com formação simultânea de electrões e lacunas de oxigénio, subordinada a uma condução de neutralidade eléctrica aproximada $n \approx 2[\text{V}_o^{**}]$ e uma dependência em $-1/6$ com as escalas logarítmicas.

Em amostras com teores de dador relativamente baixos é previsível que persista uma contribuição iónica significativa em condições oxidantes, podendo mesmo convergir

para um patamar iónico, como se mostra na Fig. 6.8, simulada para uma composição da ordem de $\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,996}\text{Nb}_{0,004}\text{O}_{7+d}$, com as constantes de equilíbrio e os valores de mobilidade acima mencionados. Neste caso, o patamar de compensação electrónica, entre os regimes com declive $-1/6$ e $-1/4$, reduz-se a um ombro.

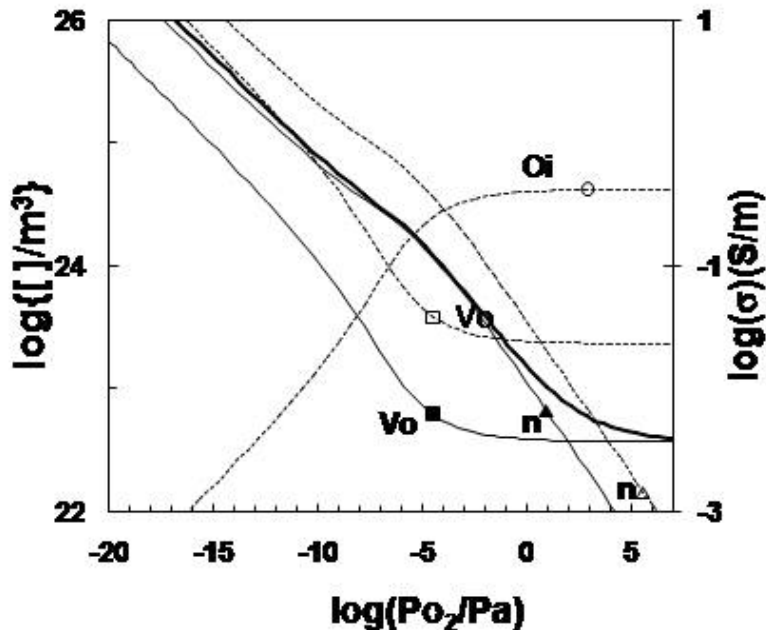


Fig. 6.8 Representação esquemática da concentração de defeitos e da condutividade em função da pressão parcial de oxigénio para uma composição $\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,996}\text{Nb}_{0,004}\text{O}_{7+d}$. As linhas pontilhadas são relativas ao eixo principal (concentração de defeitos) e as pontilhadas são relativas ao eixo secundário (condutividade).

A Fig 6.9 apresenta resultados reais obtidos para a amostra $\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{7+d}$, os quais mostra bastante semelhança com as simulações apresentadas na Fig. 6.7 designadamente a localização do esperado patamar de compensação electrónica e a correspondente ordem de grandeza de condutividades. Consequentemente, conclui-se que o patamar é de natureza electrónica e que a mobilidade electrónica é baixa. Note-se que valores da ordem de $\mu_n=10^{-7} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ são claramente indicadores de pequenos polarões.

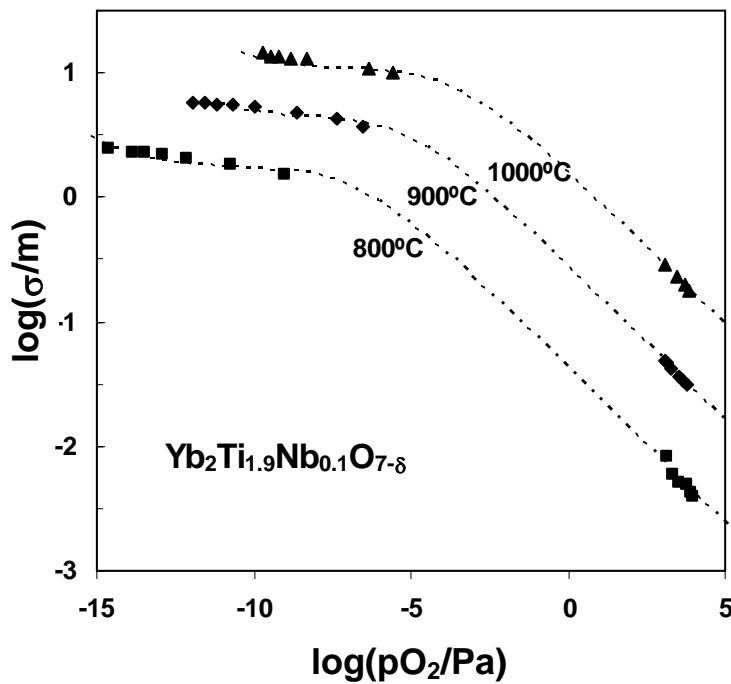


Fig. 6.9 Dependência da condutividade total da composição $\text{Yb}_2\text{Ti}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{7+d}$ vs a pressão parcial de oxigênio mostrando que prevalece a condutividade electrónica *tipo-n* sobre faixas mais largas de $p\text{O}_2$. A região do patamar corresponde a concentração de transportadores imposta pelas espécies dadoras.

A Fig. 6.10 confirma que, para baixos teores de Nb, a transição entre regimes electrónicos com declives $-1/6$ e $-1/4$ se reduz a um ombro, à semelhança das simulações na Fig. 6.8. Além disso, torna-se evidente o início do patamar iónico, sobretudo às mais baixas temperaturas. É provável que a componente iónica da condutividade total seja devida a lacunas de oxigênio, em detrimento dos iões oxigênio intersticiais, com muito menor mobilidade. Caso contrário, a maior concentração de iões oxigênio intersticiais deveria traduzir-se num patamar iónico muito mais extenso, como se depreende da simulação na Fig. 6.7.

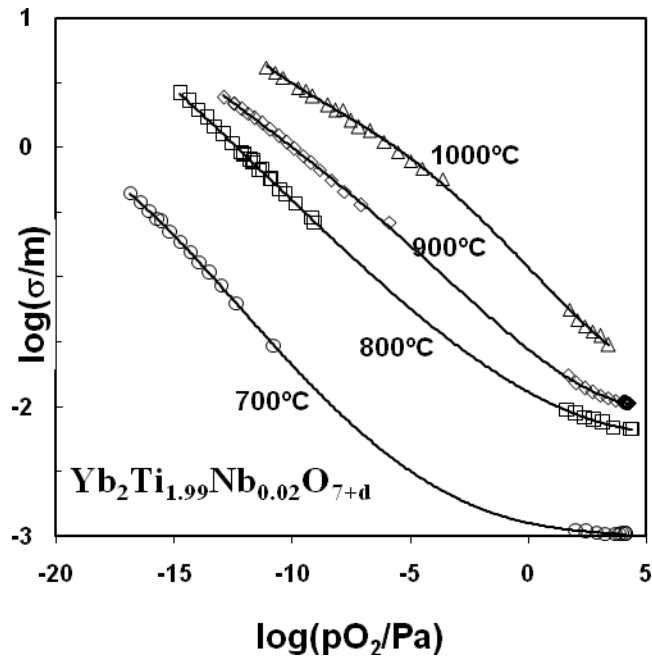


Fig. 6.10. Dependência da condutividade total da composição $\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{7+d}$ vs a pressão parcial de oxigênio mostrando que prevalece a condutividade electrónica tipo-n sobre faixas mais largas de $p\text{O}_2$, excepto em condições oxidantes.

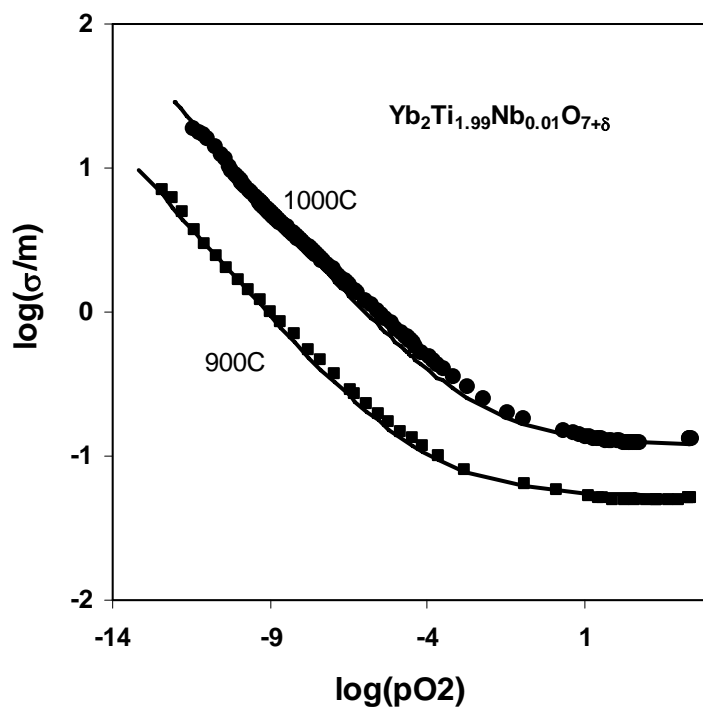


Fig. 6.11. Dependência da condutividade total da composição $\text{Yb}_2\text{Ti}_{1,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_{7+d}$ vs a pressão parcial de oxigênio mostrando que prevalece a condutividade iónica sobre faixas mais largas de $p\text{O}_2$.

Para teores de Nb ainda mais baixos perde-se a evidência de transição entre os regimes com declives -1/6 e -1/4 e alarga-se o patamar iónico (Fig. 6.11). Os parâmetros de ajuste apresentados na Tabela 6.3 confirmam este aumento da contribuição iónica e decréscimo gradual da contribuição electrónica à medida que diminui o teor em Nb.

Tabela 6.3 Resumo com os resultados de condutividade vs pressão parcial de oxigénio para as amostras com adição de Nb sinterizadas a 1600°C e arrefecidas a 1°C/min.

T (°C)	log σ_i	log $\sigma_{n,1}$	log n	$\sigma_{n,Ref}(1,0E-10$ Pa)	$\sigma_{n,ar}(2,10E+04$ Pa)
		Nb0.01			
1000	-0,92	-1,55	0,60	0,95	-2,63
900	-1,28	-2,30	0,60	0,20	-3,38
800					
		Nb0.02			
1000					
900	-2,00	-2,10	0,60	0,40	-3,18
800	-2,98	-3,70	0,70	-1,70	-4,56
		Nb0.1			
1000				1,04	-0,86
900				0,65	-1,62
800				0,24	-2,44
		Yb2.1Nb0.05			
1000	-1,30	-1,46	0,60	1,04	-2,54
900					
800	-2,26	-3,02	0,60	-0,52	-4,10
		Yb2.1			
1000	0,09				
900	-0,28				
800	-0,72				
		Yb2.05			
1000	-0,36				
900	-0,71				
800	-1,12				

A química de defeitos pode também ser modificada por presença simultânea de espécies com carácter dador e aceitador, prevendo-se efeito predominante da concentração maioritária. Contudo, esta análise refere-se principalmente aos efeitos previsíveis na concentração de defeitos pontuais (i.e. química de defeitos), podendo ainda ocorrer outras

alterações relacionadas com a mobilidade de transportadores de carga. Com o intuito de verificar esta hipótese foram preparadas amostras que contêm simultaneamente Nb, com carácter de dador, e excesso de Yb, com carácter aceitador. Por exemplo, a Fig 6.12 mostra resultados obtidos para uma amostra com composição $\text{Yb}_{2.1}\text{Nb}_{0.05}$. Verifica-se que o predomínio do aceitador se traduz na observação de um patamar iónico relativamente extenso. Além disso, o confronto dos valores de condutividade iónica desta amostra com as amostras $\text{Yb}_{2.05}$ e $\text{Yb}_{2.1}$ mostra que a presença de Nb exerce um efeito negativo sobre a condutividade iónica, como se pode observar na Tabela 6.3

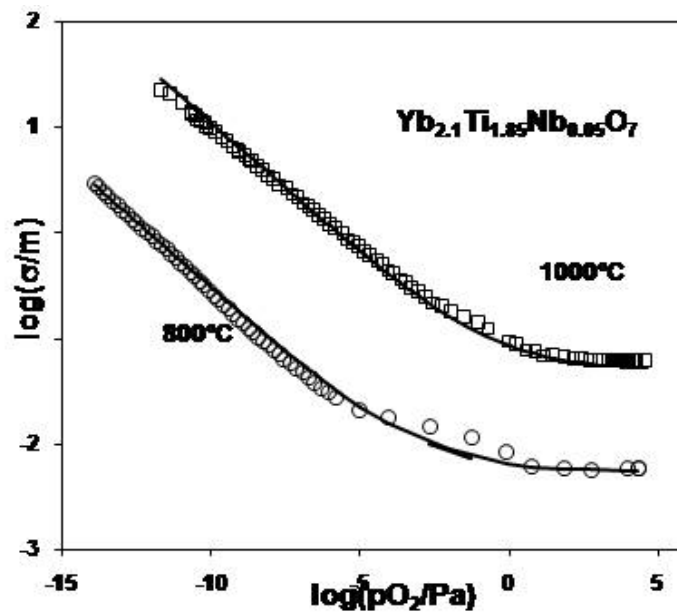


Fig 6.12 Dependência da condutividade total da composição $\text{Yb}_{2.1}\text{Ti}_{1.85}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{7+d}$ vs a pressão parcial de oxigênio mostrando que prevalece o patamar iónico sob condições oxidantes e condutividade predominantemente electrónica do *tipo-n* sob condições redutoras.

6.3.3. Efeitos microestruturais nas propriedades de transporte

Os espectros de impedância obtidos para amostras com baixos teores de Nb ainda apresentam duas contribuições atribuídas ao interior do grão (gama de alta frequência) e fronteira de grão (gama de frequência intermediária) (Fig 6.13). A Fig 6.14 também mostra que, para teores mais altos deste dador, a contribuição da fronteira de grão tende a ser suprimida, bem como a contribuição da componente do eléctrodo, sendo que esta última pode ser um indicativo de material com condutividade predominantemente electrónica.

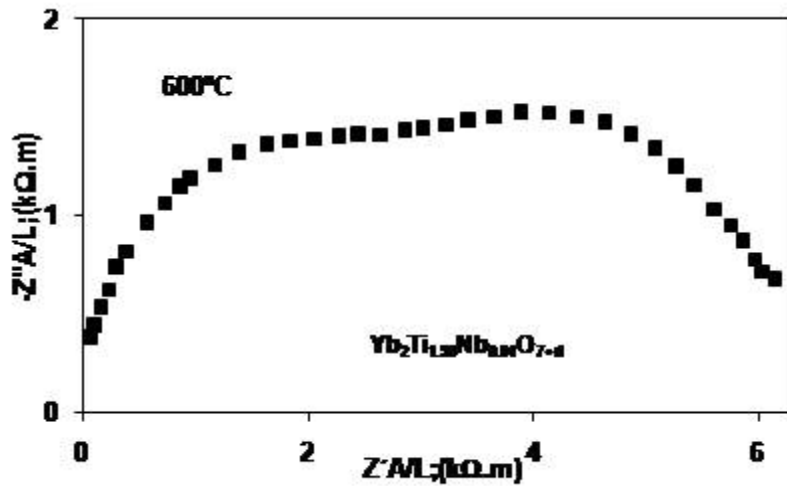


Fig. 6.13 Espectros de impedância obtido em ar a 600°C para a amostra Nb0.02

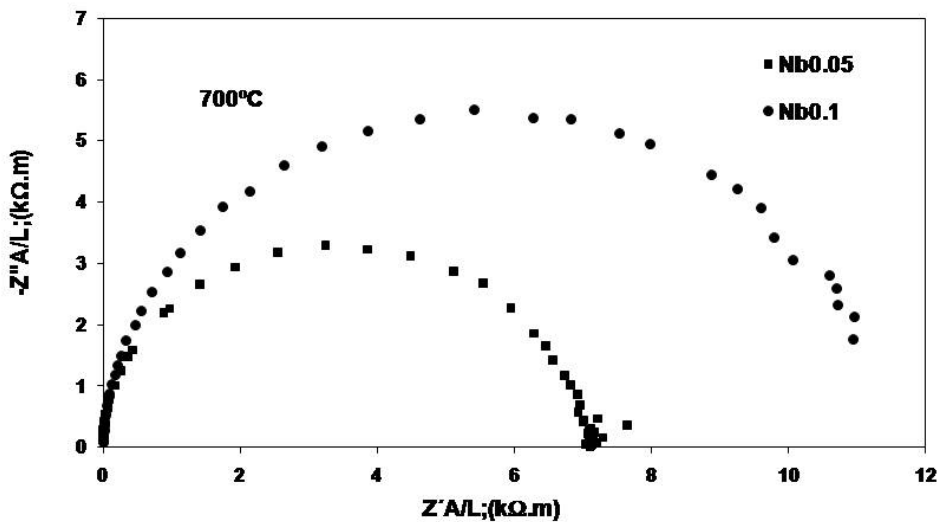


Fig. 6.14 Espectros de impedância obtido em ar a 700°C para as amostras Nb0.05 e Nb0.1 sob as mesmas condições de preparação.

6.3.4. Propriedades Volúmicas

A Fig. 6.15 mostra decréscimo sistemático da componente volúmica da condutividade com o teor crescente de Nb. A interpretação poderá ser provavelmente a mesma feita no Capítulo 4, deste modo, este decréscimo é resultado do decréscimo de

concentração de lacunas de oxigénio geradas por desordem de anti-Frenkel (Eq.4.5), desencadeada pelo aumento de concentração de iões oxigénio em posições intersticiais 8b, conforme foi detectado na Tabela 6.1. As duas composições do tipo $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+d}$ ($\text{Yb}_{2.1}\text{Nb}_{0.02}$ e $\text{Yb}_{2.1}\text{Nb}_{0.05}$) apresentam valores de condutividade superiores às apresentadas pelas composições Nb0.02 e Nb0.05. (Fig. 6.15). O motivo é, provavelmente, como já foi visto no Capítulo 4, a introdução de Yb na estrutura do pirocloro, que provoca a criação de lacunas de oxigénio (Eq.4.1), de onde seria de se esperar aumento da condutividade total. As diferenças entre composições nas amostras também se traduzem em alterações de energia de activação, que apresenta valores tanto mais baixos quanto melhores são os níveis de condutividade a temperatura de 600°C (Tabela 6.4).

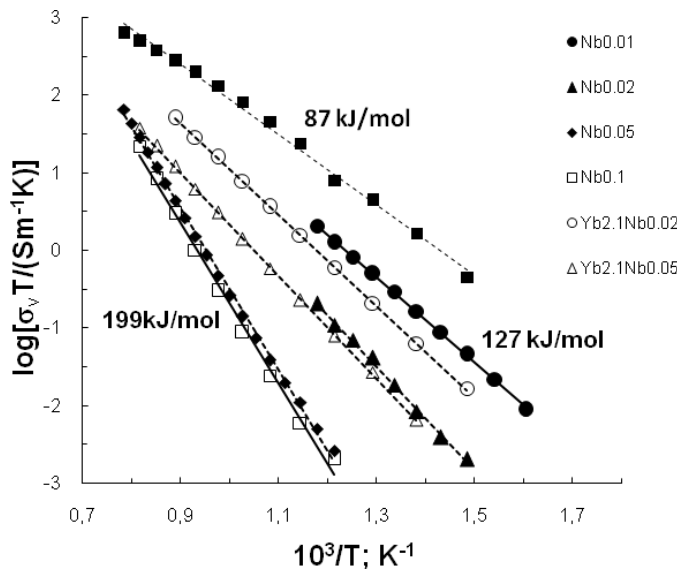


Fig. 6.15 Valores de condutividades volúmicas das composições estequiométrica e amostras com adição de Nb (tipo $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+d}$). Acrescentar energias de activação em falta.

As mudanças na energia de activação para as amostras com mais altos teores de Nb sugerem uma troca do mecanismo de condutividade de iónico para electrónico (Fig. 6.16 e Tabela 6.3), enquanto que as amostras do tipo $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+d}$ mostram sempre a mesma tendência, porém com mais baixos valores de condutividade do que as do $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{7+d}$ (Fig. 6.17).

A Fig. 6.18 mostra as previsões de mobilidade para amostras com excesso de Yb, as composições do tipo $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+d}$ e a composição Nb0.1. Os resultados obtidos mostram que a mobilidade é pouco sensível ao nível de excesso de Yb, conforme já havia

vido avaliada no Capítulo 4. Contudo as amostras $\text{Yb}_{2.1}\text{Nb}_{0.02}$ e $\text{Yb}_{2.1}\text{Nb}_{0.05}$ apresentam grandes decréscimos de mobilidade com excesso de teor de Nb crescente, o que sugere que o excesso de Yb não reverte totalmente o efeito do Nb e dessa forma o Nb provavelmente diminua a mobilidade do ião oxigénio.

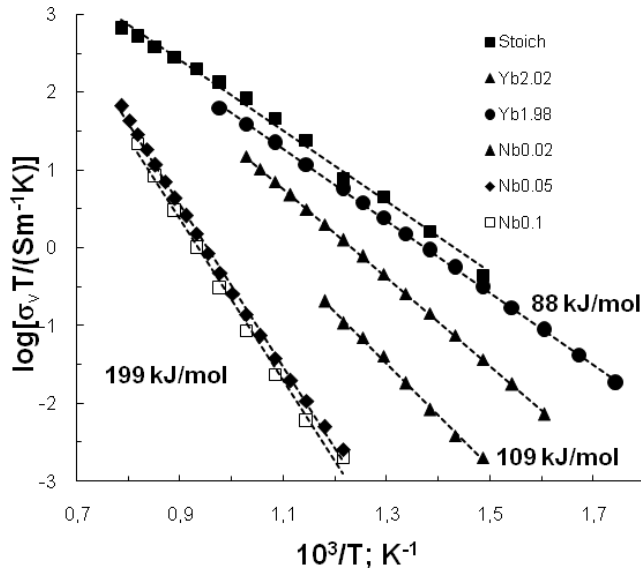


Fig. 6.16 Valores de condutividades volúmicas das composições estequiométrica, com desvio de estequiometria e amostras com adição de Nb tipo $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+d}$.

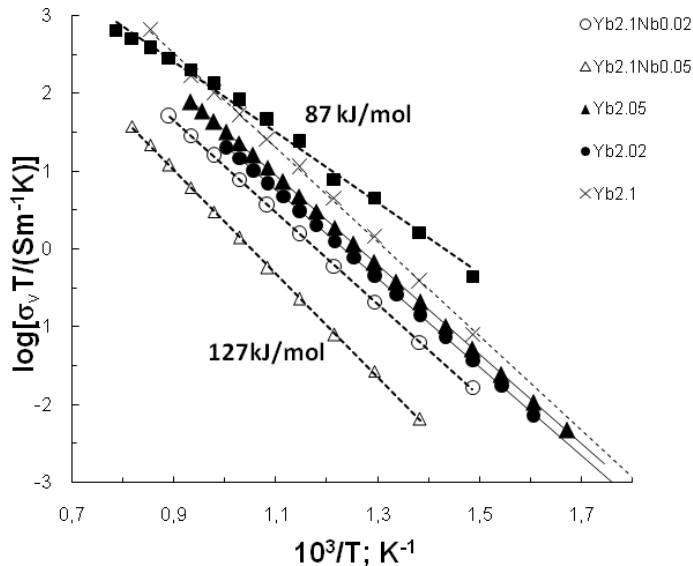


Fig. 6.17 Valores de condutividades volúmicas das composições estequiométrica, com excesso de Yb e amostras com adição de Nb (tipo $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+d}$).

Tabela 6.4 Valores de energia de activação e condutividades para as composições preparadas a diferentes processos e histórias térmicas. (σ_{600} representa a condutividade medida em ar a 600°C

Composição	Notação	σ_{600} (S/m)	E_{aV} [KJ/mol]
$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{7.005}$	Nb0.01	3.70E-03	105
$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{7.01}$	Nb0.02	4.75E-04	127.5
$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{7.025}$	Nb0.05	1.24E-05	199.6
$\text{Yb}_2\text{Ti}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{7.05}$	Nb0.1	6.76E-06	199
$\text{Yb}_{2.1}\text{Ti}_{1.88}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{7.001}$	Yb2.1Nb0.02	1.78E-03	113
$\text{Yb}_{2.1}\text{Ti}_{1.85}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{7.0025}$	Yb2.1Nb0.05	2.60E-04	127

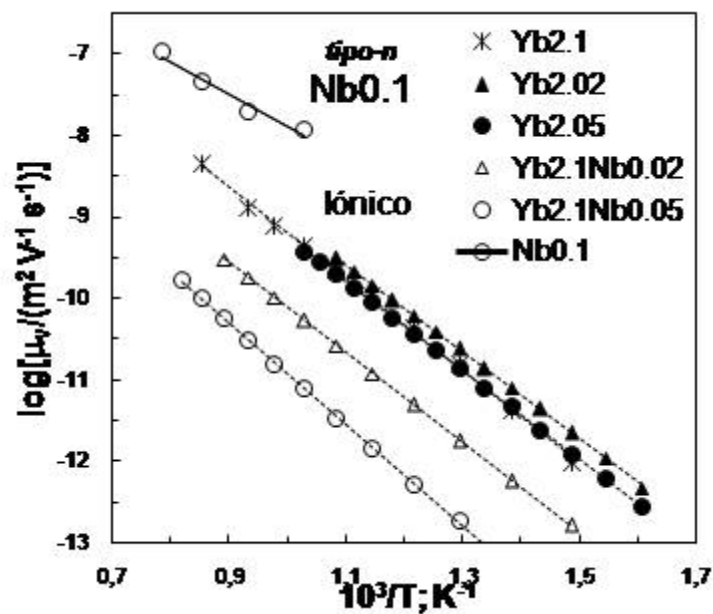


Fig. 6.18 Valores estimados da mobilidade baseados na condutividade do interior do grão em ar e concentração de lacunas de oxigénio para as amostras com excesso de Yb e amostras com adição de Nb (tipo $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x-z}\text{Nb}_z\text{O}_{7+d}$). A mobilidade estimada dos transportadores electrónicos foi estimada das condições correspondentes para a condutividade no patamar observado para a composição Nb0.1.

6.3.5. Comportamento das Fronteiras de Grão

Conforme já foi discutido, a adição de teores mais altos de Nb no sistema $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ tende a suprimir a contribuição da fronteira de grão e as únicas duas composições que apresentaram contribuição de fronteira foram Nb0.01 e Nb0.02. Foram analisados os efeitos de alterações microestruturais, de modo a contabilizar os efeitos do tamanho de grão no número de fronteiras de grão através da amostra, calculando então a resistência por fronteira de grão, com exclusão de efeitos atribuíveis a diferenças de tamanho de grão e diferenças de geometria. (Fig. 6.19).

O aumento da resistência das fronteiras de grão nas composições com baixo teor de Nb poderá indicar uma localização preferencial do Nb junto das fronteiras de grão, originando zonas de carga espacial, com consequente efeito na resistência das fronteiras de grão. Para teores de Nb mais elevados o carácter da condução é essencialmente electrónico tipo-n (Fig. 6.9), fazendo com que o arco correspondente à componente de fronteira de grão desapareça totalmente.

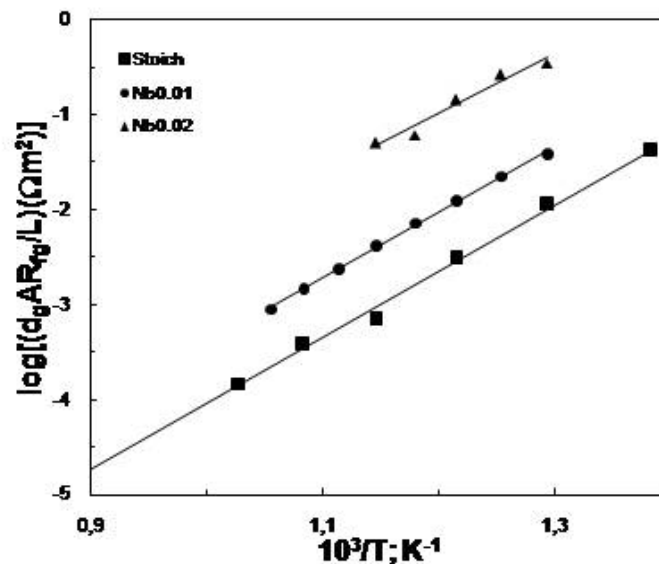


Fig. 6.19 Valores das resistências corrigidas pelo factor microestrutural das composições estequiométricas Nb0.01 e Nb0.02.

Referências

1. A.V. Shlyakhtina , J.C.C. Abrantes, L.L. Larina, L.G. Shcherbakova, 2005, Solid State Ionics 176, 1653

7. Conclusões

- Mostra-se que é possível obter materiais à base de $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ com propriedades de transporte potencialmente úteis e ajustáveis em função da composição. Contudo, a condutividade iónica é igualmente muito dependente dos métodos de preparação dos pós precursores e condições de sinterização dos cerâmicos, incluindo a taxa de arrefecimento após a sinterização. A influência destes factores é máxima no caso de amostras com composição estequiométrica. Nestes casos, os melhores resultados foram obtidos para condições que promovem a homogeneidade da distribuição catiónica, com início na preparação de pós.
- O refinamento estrutural de amostras com composição estequiométrica $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ revelou níveis significativos de desordem de distribuição catiónica, isto é, permuta catiónica entre posições A e B, isto é, $(\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_d)(\text{Ti}_{2-d}\text{Yb}_d)\text{O}_7$.
- Para a composição estequiométrica, $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, observa-se que a taxa mais alta de arrefecimento origina os mais elevados níveis de desordem catiónica, sugerindo que arrefecimento rápido induz o congelamento de níveis de desordem catiónica de alta temperatura.
- Temperaturas de sinterização excessivamente altas originam formação de uma fase amorfa rica em Ti, localizada em fronteiras de grão. O correspondente excesso de Yb deverá ocupar anti-posições B. Note-se ainda que as microestruturas de amostras estequiométricas são mais sensíveis a variações de temperatura de sinterização. Entre 1600°C e 1690°C observa-se aumento de tamanho médio de grão de 5 μm para 20 μm , concordante com o início de formação de fase amorfa nas fronteiras de grão.
- O refinamento estrutural de amostras não-estequiométricas $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ confirmou que o excesso de Yb origina a sua inserção em anti-posições B e contraria a presença de Ti em posições A. De modo semelhante, o excesso de Ti em

$\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_{7+x/2}$ insere-se em anti-posições A e contraria a inserção de Yb em posições B. Esta interpretação é concordante com a evolução gradual de espectros Raman em função da razão Ti:Yb.

- Observou-se correspondência entre alterações estruturais e propriedades de transporte. A condutividade iónica tende a ser afectada pela desordem de distribuição catiónica, provavelmente porque a presença de Yb^{3+} em anti-posições B faz baixar a mobilidade iónica. Estes defeitos pontuais podem ter origem intrínseca, explicando os efeitos negativos do aumento de temperatura de sinterização. Elevadas taxas de arrefecimento também promovem o congelamento de elevados níveis de desordem catiónica e afectam a condutividade.
- As amostras $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ preparadas com pós obtidos por síntese química apresentam valores de condutividade bastante superiores aos das correspondentes amostras obtidas por reacção no estado sólido. Estas diferenças foram atribuídas à elevada homogeneidade composicional assegurada pela síntese química, em oposição a inevitáveis heterogeneidades resultantes da reacção no estado sólido.
- Os diversos factores, acima descritos, que determinam a presença de Yb em anti-posição B também originam aumento da energia de activação da condução iónica, possivelmente devido a interações entre o transportador de carga positivo (lacunas de oxigénio) e a espécie aceitadora Yb'_{Ti} .
- Os efeitos do excesso de Ti são significativamente diferentes do esperado para amostras com um aditivo de tipo dador. A condutividade iónica não é afectada por um ligeiro excesso de Ti, possivelmente por contrariar a inserção de uma fracção significativa de Yb^{3+} em anti-posições B. Além disso, pode admitir-se que a coordenação 8 das espécies catiónicas em posição A favorece a redução de Ti^{4+} para Ti^{3+} , cujo raio catiónico é mais compatível com a coordenação 8.
- A substituição parcial de Ti^{4+} por Nb^{4+} actua como dopagem com um dador, suprimindo a condutividade iónica e antecipando o aparecimento de condutividade tipo-n em condições pouco redutoras. O teor de Nb em amostras $\text{Yb}_2\text{Ti}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_{7+\delta}$ com valores de y suficientemente elevados (p.e. $y=0.1$) pode fixar a concentração

electrónica $n \approx [Nb_{Ti}^{\bullet}]$ a pressões parciais de oxigénio moderadamente baixas. A variação da condutividade total com a pressão parcial de oxigénio (em condições oxidantes) sugere alterações na química de defeitos de acordo com $4e' + O_2 \rightarrow 2O_i''$, evoluindo gradualmente da compensação electrónica $n \approx [Nb_{Ti}^{\bullet}]$ para predomínio de espécies iónicas $[O_i''] \approx [Nb_{Ti}^{\bullet}]/2$.

- O efeito combinado do excesso de Yb com a adição de Nb nas composições do tipo $Yb_{2+x}Ti_{2-x-y}Nb_yO_{7-\delta}$ mostra que o excesso de Yb não reverte totalmente o efeito da adição de Nb, provavelmente porque a distorção de rede provocada pela presença de Nb^{5+} em posições B também afecta a mobilidade iónica.

-

8. Sugestões para trabalhos futuros

- A duração dos trabalhos conducentes a esta Dissertação limitou a clarificação de diversas questões deixadas em aberto, com ênfase na confirmação dos efeitos de preparação de pós e tratamentos térmicos na estrutura, propriedades de transporte e química de defeitos dos pirocloros estudados.
- Seria particularmente importante estudar de forma sistemática os efeitos de alterações de composição que determinam efeitos simultâneos na concentração de transportadores de carga e na respectiva mobilidade. Estes estudos poderão incluir a utilização de diferentes aceitadores e seus efeitos na química de defeitos e propriedades de transporte de composições $\text{Yb}_2(\text{Ti}_{2-y}\text{M}_y)\text{O}_{7-y/2}$, resultantes de substituições parciais de Ti^{4+} por outros aditivos trivalentes ($\text{M}=\text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \dots$), divalentes ($\text{M}=\text{Mg}^{2+}, \dots$), ou mesmo de valência mista (p.e. Fe^{n+}). Estes estudos poderiam ser complementados com técnicas espectroscópicas (EXAFS, Mossbauer no caso de materiais com adições de Fe,...) ou simulações por computador, de modo a obter estimativas de energias de solução. A difracção de electrões, acoplada a microscopia electrónica de transmissão, poderá ser essencial para analisar a eventual formação de nanodomínios.
- Também deveriam ser testadas estratégias de substituição na posição A do pirocloro, $(\text{Yb}_{2-x}\text{M}_x)\text{Ti}_2\text{O}_{7\pm\delta}$. Estas alterações poderão incluir substituição parcial de Yb^{3+} por:
 - Aditivos divalentes (p.e. Ca^{2+}) com carácter aceitador
 - Aditivos tetravalentes (p.e. Zr^{4+}) com dador
 - Aditivos com valência mista, (p.e. $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}, \dots$) incluindo o par redox $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$.
- Adicionalmente, poderiam ser estudadas composições com dupla substituição nas posições A e B, incluindo $(\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_x)(\text{Ti}_{2-y}\text{M}_y)\text{O}_{7\pm\delta}$, com $\text{M}=\text{Ga}^{3+}, \dots$ e inserção de Ti^{n+} em posição A, ou $(\text{Yb}_{2-x}\text{M}_x)(\text{Ti}_{2-y}\text{Yb}_y)\text{O}_{7\pm\delta}$, com $\text{M}=\text{Ca}^{2+}, \text{Zr}^{4+}, \dots$ e inserção de Yb^{3+} em posição B. Os valores de x e y permitirão ajustar o predomínio de espécies aceitadoras ou dadores.

- Estudos adicionais poderiam incluir demonstração mais conclusiva dos mecanismos de transporte iónico e efeitos da desordem de distribuição catiónica na mobilidade dos transportadores de carga, eventualmente suportáveis por técnicas adicionais (difracção de neutrões,...) e/ou simulação atomística, à semelhança de estudos realizados com outros tipos de condutores iónicos.
- Ficaram igualmente por clarificar aspectos importantes de efeitos microestruturais nas propriedades de transporte, sobretudo quando estas alterações são coincidentes com mudanças estruturais induzidas pela história térmica. O recurso a técnicas de sinterização não convencional (prensagem a quente, sinterização em duas etapas, etc.), poderá permitir elevadas densificações a mais baixas temperaturas e, conduzir a uma mais vasta gama de características microestruturais e uma melhor separação daqueles factores microestruturais e estruturais, suportada por microscopia SEM quantitativa. Além disso, o processamento a mais baixas temperaturas poderá limitar a formação de fase líquida intergranular e mudanças significativas nos ciclos térmicos poderão ter efeitos ao nível de segregações em fronteiras de grão, responsáveis por efeitos de carga espacial. Nestes estudos é essencial o recurso a técnicas microanalíticas, associadas à microscopia electrónica de varrimento e de transmissão, de modo a compreender o carácter resistivo das fronteiras de grão.
- A análise detalhada da química de defeitos e a sua correlação com propriedades de transporte iónico e electrónico deveria ainda envolver uma utilização mais intensiva de técnicas electroquímicas adequadas, designadamente a utilização de eléctrodos bloqueadores, medições de força electromotriz e de permeabilidade medidas termoeléctricas, etc.
- A avaliação das variações de estequiometria em função da temperatura e pressão parcial de oxigénio, essencial para a revisão de modelos de química de defeitos, poderá ser avaliada por combinação de termogravimetria e titulação coulométrica. Complementarmente, poderão ser usadas técnicas microanalíticas ou espectroscópicas (p.e. EELS) para analisar diferenças estruturais e/ou alterações de estado de valência associadas ao surgimento de componentes de condutividade electrónica.