

Efeito de íons aliovalentes nas propriedades elétricas de céria dopada com ítria

Godoi, Glauber S¹; Souza, Dulcina P. F. de¹

¹Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPG-CEM
Laboratório de Preparação e Caracterização Elétrica de Cerâmicas – LaPCEC/DEMa/UFSCar
Rod. Washington Luis km 235, CP 676, 13565-905, São Carlos, SP
e-mail: glauber@iris.ufscar.br, dulcina@power.ufscar.br

RESUMO

A alta temperatura de operação da PaCOS pode causar a formação de fases resistivas isolantes na interface eletrólito-catodo o que contribui para a perda de eficiência da pilha, podendo-se citar como exemplo a formação de zirconatos na interface manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) – zircônia estabilizada com ítria (ZEI). Outro aspecto importante em PaCOS é o uso de material de eletrólito com uma condutividade iônica maior do que a da zircônia em temperaturas mais baixas. Essa característica é importante para a redução da temperatura de operação da PaCOS minimizando os problemas relacionados com a alta temperatura de operação, sendo Céria dopada com ítria (CY) um exemplo desse tipo de material. Por isso, para o uso de CY como eletrólito em PaCOS é importante avaliar a possibilidade de formação de fase isolante envolvendo esse material e o material do catodo, como perovskitas de lantânio. Para avaliar possíveis reações entre céria dopada com ítria e dois tipos de perovskitas usadas como catodo, LSM and LSCF, foi realizado, neste trabalho, a dopagem de CY com dois conjuntos de íons: La, Sr, Mn e La, Sr, Fe, Co. A dopagem provocou aumento da condutividade elétrica do grão enquanto que a condutividade efetiva do contorno de grão decresceu. Contudo a condutividade total não foi comprometida com a dopagem. A dopagem com La, Mn e Sr forneceu amostra de Céria dopada com Itria mais estáveis em alta temperatura e atmosfera redutora.

Palavras-chaves: céria dopada com ítria, perovskita de lantânio, propriedades elétricas, microestrutura.

Effect of aliovalent ions on the electrical properties of Yttria doped Ceria

ABSTRACT

The high operating temperature of SOFCs can produces the formation of insulating interphases in the electrolyte-cathode interface contributing for the efficiency loss. As an example, there is the formation of zirconates in the interface strontium doped lanthanum manganite (LSM) – yttria stabilized zirconia (YSZ). Another important aspect in SOFCs concerns to the use of an electrolyte material with a higher ionic conductivity at lower temperatures than that of YSZ. Yttria doped ceria (CY) is an example of this kind of material. This feature is important to reduce the operating temperature of SOFC minimizing the problems related to their high operating temperature. Therefore, if one intends to use CY as an electrolyte in SOFC it is important to evaluate the possibility of any insulating phase formation involving this material and the cathode material, as doped lanthanum perovskites. To verify possible deleterious reactions between yttria doped ceria and two kinds of perovskites cathode, LSM and LSCF, in this work CY composition was doped with two set of ions: La, Sr, Mn and La, Sr, Fe, Co. The doping increased the grain electrical conductivity while the effective grain boundary conductivity decreased, for both set of dopant. Although, the total electrical conductivity stayed almost constant. The La, Mn, Sr doped sample was more stable at high temperature compared with the undoped CY composition.

Keywords: yttria-doped ceria, lanthanum perovskite, electrical properties, microstructure.

1 INTRODUÇÃO

Um importante aspecto para a redução dos custos de fabricação da PaCOS é a implementação do processo de co-queima do eletrólito e do eletrodo. A co-queima eletrólito-anodo tem sido mais praticada em comparação à co-queima eletrólito-catodo, principalmente, pelo fato de que, nesta última, as restrições

impostas pelos materiais do eletrólito e do catodo quanto à estabilidade química (reatividade entre os materiais em alta temperatura) e coeficientes de expansão térmica (CET) representam um desafio maior. A literatura é rica em estudos envolvendo aspectos sobre reatividade química e compatibilidade térmica entre os materiais do catodo e do eletrólito [1-7], principalmente entre zircônia estabilizada com 8%_{mol} de ítria (ZEI8) e manganitas de lantânio (LaMnO₃-LM, La_{1-x}Sr_xMnO₃-LSM entre outros). Stochniol et al [1] avaliaram a reatividade de La_{y-x}Sr_xMnO₃ (y = 1 e 0,95 e 0 ≤ x ≤ 0,5) e ZEI8 após tratamentos térmicos a 1200 °C por 400 h e 1400 °C até 200 h e verificaram que a melhor condição para suprimir a formação de La₂Zr₂O₇ e SrZrO₃ foi para x = 0,3 e y = 0,95, ou seja, LSM deficiente em La (subestequiometria no sítio A). Para y = 1, sítio A na condição estequiométrica, as fases SrZrO₃ e La₂Zr₂O₇ ocorrem para x > 0,3 e x < 0,3, respectivamente. Foi verificado também que a taxa de formação dessas fases é bastante reduzida a partir da introdução da deficiência de La mesmo para condições onde x = 0,2 e x = 0,4. Faaland et al [2], em estudo semelhante, investigaram o sistema ZEC/LCM (zircônia estabilizada com cálcia e manganita de lantânio dopada com cálcia) e verificaram que este é muito mais estável com relação à formação de fases resistivas (La₂Zr₂O₇ e CaZrO₃). Comparado ao sistema ZEI/LSM estudado por Wiik et al [3], por exemplo, a quantidade dessas fases formadas foi inferior em 50 %. Isto significa que a substituição do írio por cálcio na zircônia confere maior estabilidade ao sistema. Sasaki et al [4] estudaram o sistema manganita com estrutura tipo perovskita, Ln_{1-x}Sr_xMnO₃ (Ln = La, Pr, Nd, Sm and Gd), e observaram que o grau de reatividade entre os materiais é muito dependente do teor de Sr presente na composição e do tamanho do íon lantanóide. Para teores de 30% em Sr (x = 0,3), nenhuma fase pirocloro do tipo Ln₂Zr₂O₇ foi observada na faixa de temperatura de 1000 – 1400 °C após 100 horas de tratamento térmico. Como exceção, ocorreu a formação da fase La₂Zr₂O₇ a 1400 °C e a formação de SrZrO₃ para o caso de Ln = Sm e Gd devido, principalmente, ao seus pequenos raios iônicos. Kindermann et al [5] avaliaram a reatividade química entre diversas composições de (La_{1-x}Sr_x)_zFe_{1-y}Mn_yO_{3-δ} e ZEI8 após 460 hs a 1400 °C e verificaram a formação das fases La₂Zr₂O₇ e SrZrO₃ apenas para teores baixos e altos de Sr, respectivamente. No entanto, em grande parte das composições estudadas ocorreu a formação de zircônia monoclinica (m-ZrO₂) após 216 horas a 1000 °C. Isto pode ser bastante prejudicial para o desempenho da PaCOS devido às possíveis tensões mecânicas induzidas durante a transformação de fase, c-ZrO₂ → m-ZrO₂, já que esta última apresenta grande volume específico. Outro aspecto importante abordado por Ostergard et al [6] é o balanço necessário entre o excesso de Mn no LSM e o teor de ZEI8 em compósitos LSM_y/ZEI8 de modo a minimizar a formação de fases altamente resistivas (y é o excesso de Mn). Caso o excesso de Mn não seja suficiente, a difusão desse em direção à ZEI contribui para a formação de uma região contendo La₂O₃ quimicamente ativo na interface LSM_y/ZEI, permitindo, posteriormente, a formação do La₂Zr₂O₇. Normalmente, os trabalhos envolvendo a investigação da formação de fases resistivas envolvem o uso de misturas de pós das fases primárias (material de catodo e de eletrólito) [1, 4-6], e/ou o uso de pares de difusão [8-11], que consiste basicamente em depositar material de catodo sobre o material do eletrólito e submetê-los a tratamentos térmicos prolongados com o objetivo de verificar a formação destas fases resistivas. Em alguns casos é possível preparar misturas atômicas, ou seja, preparar a mistura desses materiais através do uso de nitratos metálicos, por exemplo, dos metais de interesse [8, 12]. Através desse procedimento, é possível acentuar as possíveis modificações provocadas por interdifusão que podem ocorrer entre os materiais que estão em contato, em alta temperatura, seja durante a fabricação por co-queima ou operação da PaCOS. Na literatura, porém, existem poucos estudos que avaliam a reatividade entre eletrólitos alternativos, tais como os de céria dopada com ítria (CY) e os materiais convencionais de catodo, normalmente perovskitas de lantânio, tais como o LSM (manganita de lantânio dopada com estrôncio) e o LSCF (ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto). Neste trabalho foi investigado o efeito de dois conjuntos de dopantes, La, Sr, Mn e La, Sr, Fe, Co, na condutividade elétrica da céria dopada com ítria, sendo que cada conjunto é formado por íons constituintes dos materiais usados como catodo, LSM e LSCF, respectivamente. O trabalho foi conduzido de forma a simular as condições de preparação de catodo em eletrólito de céria dopada com ítria, porém estimulando a formação de solução sólida dos íons dopantes no material do eletrólito.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparação de amostras

Para o preparo do pó de da composição CY (Ce_{0,8}Y_{0,2}O₂) foram utilizados CeO₂ da Aldrich (99.9 %) e Y₂O₃ da Alfa-Aesar (99.99 %). A quantidade apropriada de cada óxido foi misturada em isopropanol contendo 2% em peso de (poli)vinil-butiral (B98 Monsanto) por 12h em moinho vibratório, contendo esferas de zircônia como meio de moagem. Após a mistura a suspensão foi seca, granulada (80 mesh) e o pó obtido foi calcinado à 850 °C por 2 h. Esse processo foi repetido duas vezes até que o pó fosse definitivamente moído, seco e granulado estando pronto para a etapa subsequente. Para o preparo das composições dopadas com os conjuntos de dopantes La, Sr, Mn e La, Sr, Fe, Co, denominadas CYLSM e CYLSCF,

respectivamente, foi realizada a mistura entre o pó de CY preparado previamente juntamente com nitratos metálicos dos respectivos metais de interesse em moinho vibratório por 8 h. A Tabela 1 mostra as concentrações de cada nitrato metálico utilizado no preparo das composições. Corpos de prova em formato de pastilhas e de barras foram produzidos por prensagem uniaxial à 50 MPa seguida de prensagem isostática à 200 MPa. Posteriormente, esses corpos foram sinterizados na temperatura de 1400 °C por 1,5 h.

Tabela 1: Concentrações de dopantes (% em peso) utilizadas no preparo das composições CY_{LSM} e

Composição	$La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ¹	$Sr(NO_3)_2$ ²	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ²	$Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ²	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ²
CY_{LSM}	4,8	1,0	4,1	-	-
CY_{LSCF}	3,7	1,2	-	0,8	4,7

¹ Aldrich, pureza 99,99%; ² Riedel de Haën, pureza >97%

2.2 Caracterização

A condutividade elétrica das amostras sinterizadas foi medida por espectroscopia de impedância, na faixa de frequência de 5 Hz -13 MHz, utilizando o equipamento HP 4192 A, e na faixa de temperatura de 250-600 °C. Medidas elétricas dc pela técnica de quatro pontos foram, também, realizadas nas amostras, utilizando o multímetro Agilent 34420A, com eletrodos de platina (Engelhard), na faixa de temperatura de 250-800 °C ao ar e em pressão parcial de oxigênio variável na faixa de 0,21-10-20 atm. As microestruturas das superfícies polidas e atacadas termicamente foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL30 FEG). O tamanho médio de grão de cada composição foi obtido após a análise de aproximadamente 500 grãos, usando um software para análise de imagem (Image Pro-Plus ver. 4). Os grãos medidos tiveram, ainda, seus diâmetros multiplicados por $4/\pi$, para obter uma melhor aproximação do valor real (aproximação para grãos esféricos) [13]. As densidades das amostras sinterizadas foram obtidas pelo método de Arquimedes, utilizando balança analítica. Ensaios de difração de raios X foram realizados em difratômetro Siemens D5000, equipado com tubo de cobre (radiação $Cu K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$). Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 20-70° e um passo de 0.02°/s.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Densidade e Fases Cristalinas

A Figura 1 compara as densidades relativas de amostras dopadas sinterizadas a 1400 °C com a amostra não dopada sinterizada a 1400 e 1600 °C. A densidade dos corpos sinterizados foi bastante sensível à dopagem em ambas as composições, sendo que a densidade das amostras dopadas sinterizadas a 1400 °C ficaram superiores à da amostra não dopada sinterizada a 1600 °C.

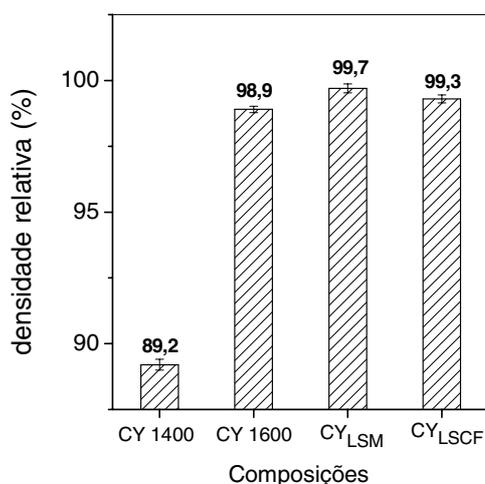


Figura 1: % densidade relativa de amostras das composições CY_{LSM} e CY_{LSCF} sinterizadas a 1400 °C e amostras da composição CY sinterizadas a 1400 e 1600 °C

A Figura 2A mostra o padrão de difração de raios X obtidos por análise convencional, das composições CY, CYLSM e CYLSCF sinterizadas a 1400 °C e a composição CY sinterizada a 1600 °C. Em todas as amostras analisadas foi detectada apenas a presença da fase fluorita. Comparando as amostras sinterizadas a 1400 °C foi observado deslocamento dos picos de difração das amostras dopadas para 2θ menores indicando aumento do parâmetro de rede sendo 3,091 Å para a composição CY e 3,102 Å para as composições dopadas. Dos íons presentes em cada composição apenas La^{3+} ($\text{VIII}\text{La}^{3+}1,16$ Å) e Sr^{2+} ($\text{VIISr}^{2+}1,26$ Å) possuem raios iônicos ($\text{NC} = \text{VIII}$) maiores do que o ítrio Y^{3+} ($\text{VIIIY}^{3+}1,019$ Å), o que indica que o aumento do parâmetro de rede de CY possa ocorrer devido à substituição de Y^{3+} por La^{3+} e/ou Sr^{2+} em CY. A amostra CY sinterizada a 1600 °C apresenta o pico de difração muito mais estreito do que das amostras dopadas (Figura 2B), devido ao maior grau de cristalinidade obtido graças à maior temperatura de sinterização.

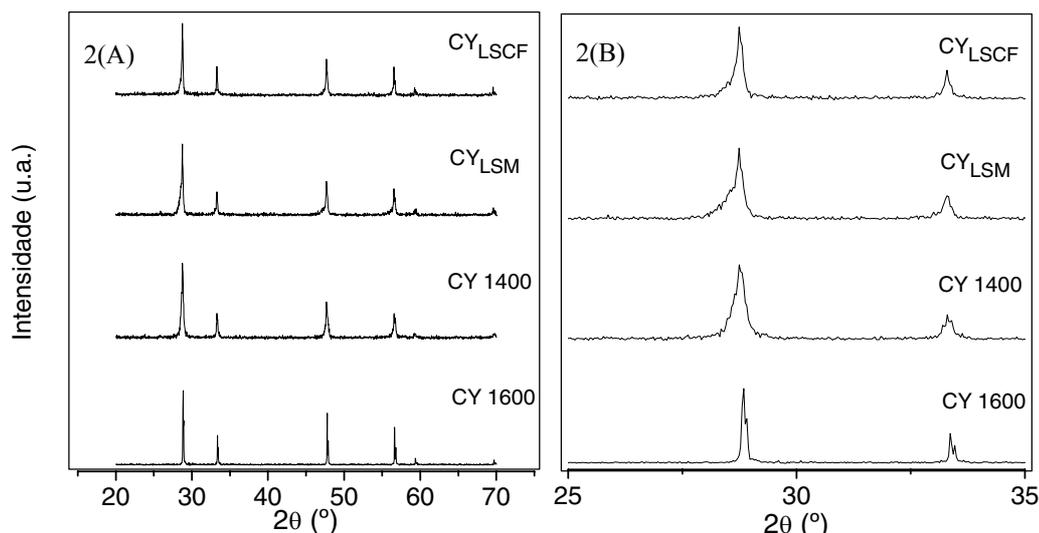


Figura 2: Difratomogramas de CY_{LSM} e CY_{LSCF} sinterizadas a 1400 °C e de CY sinterizado a 1400 e 1600 °C.

3.2 Análise das microestruturas

O efeito dos dopantes no desenvolvimento da microestrutura pode ser observado nas micrografias da Figura 3. Nos dois casos, ocorreu o aumento da densificação, acompanhado do crescimento de grão, quando comparado com CY sinterizado a 1400 °C, indicando, novamente, a presença de dopantes em solução sólida na rede da cêria-ítria. A presença de metais de transição em solução sólida, tanto em CY_{LSM} (Mn) como em CY_{LSCF} (Co e Fe), pode contribuir para esse efeito. A literatura apresenta resultados que mostram que esses metais atuam como aditivo de sinterização da cêria-ítria. Um tipo de mecanismo responsável por essa densificação foi observado por Zhang et al [14] em cerâmicas de CeO_2 dopada com Fe e está associado à introdução de um mecanismo de escoamento viscoso quando o Fe está em teores acima de 0,5 %at. Devido ao seu pequeno tamanho, esses metais de transição são capazes de difundirem-se na superfície das partículas da matriz em baixas temperaturas formando um filme fino amorfo capaz de reduzir a fricção entre as partículas e contribuindo para o escoamento viscoso. Em teores abaixo deste valor o mecanismo de densificação nos estágios iniciais é favorecido tanto por esse escoamento viscoso como pela difusão no volume que é característico de CeO_2 puro. Jud et al [15] observaram mecanismo semelhante em $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ dopado com 1%_{mol} de CoO_{1-x} . A elevada taxa de densificação foi explicada pela modificação da estrutura de contorno de grão provocada pelo dopante, ou seja, a formação de um filme responsável pelo aumento da taxa de difusão. Outro aspecto interessante foi apontado por Chen e Chen O, que verificaram que o íon Mn^{2+} , devido ao seu pequeno tamanho em comparação ao Ce^{4+} , tem a capacidade de acentuar a mobilidade do contorno de grão, devido a uma grande distorção nas vizinhanças da rede do CeO_2 , facilitando a migração de defeitos na matriz. Em CY_{LSCF} , esse efeito pode ter sido fortemente acentuado devido à presença de dois metais de transição que atuam como agentes densificadores, o Co e o Fe.

Outro aspecto observado nas microestruturas de CY_{LSM} e CY_{LSCF} é que parte dos dopantes promoveu o surgimento de pequena quantidade de segunda fase em ambas as amostras. Em trabalho posterior será investigada a composição dessa fase por microanálise química.

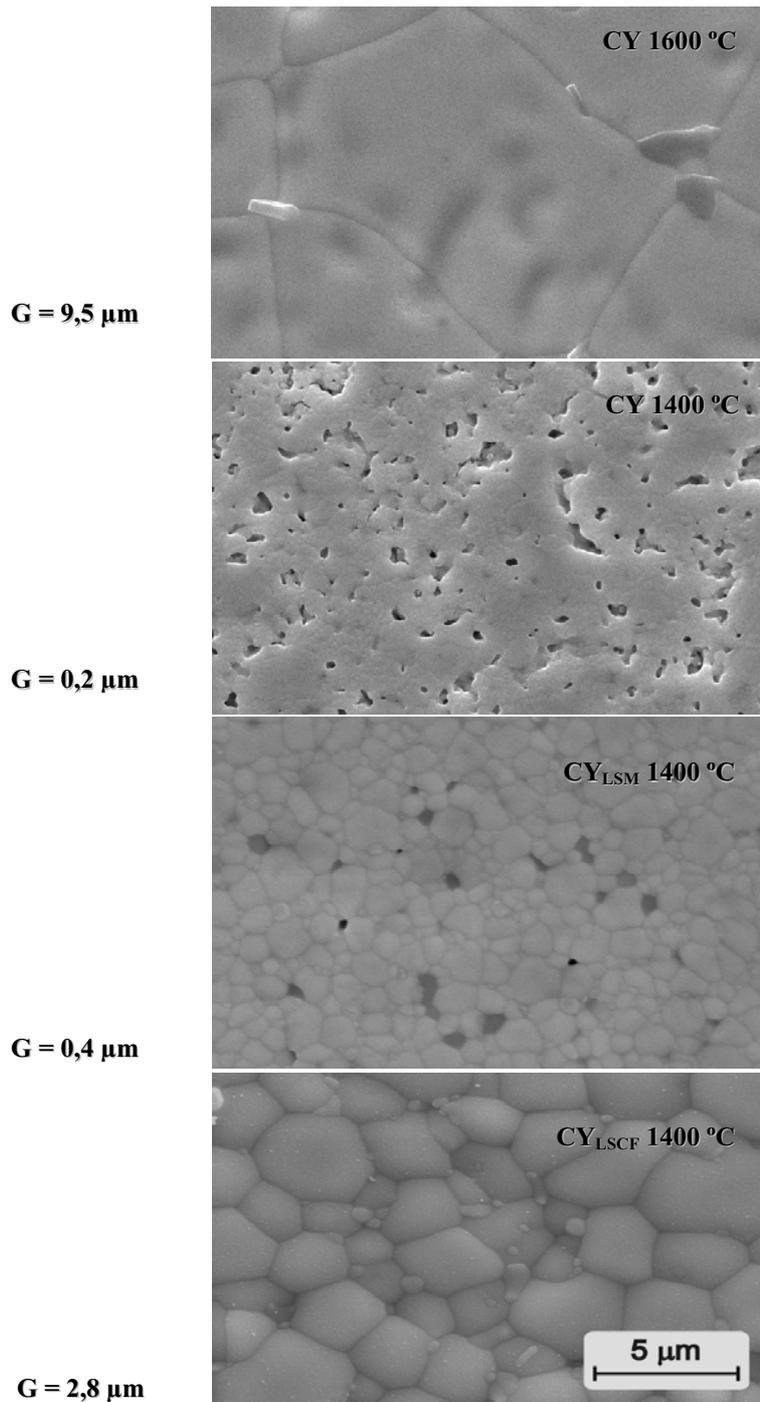


Figura 3: Microestruturas da composição CY sinterizadas a 1400 e 1600 °C e das composições CYLSM e CYLSCF sinterizadas a 1400 °C. A barra de aumento vale para todas as micrografias. G = tamanho médio de grão.

3.3 Caracterização elétrica

3.3.1 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica em corrente alternada (CA) que permite avaliar a contribuição da condutividade elétrica do grão e do contorno de grão para a condutividade elétrica total em materiais condutores iônicos. A Figura 4A mostra os espectros de impedância obtidos a 400 °C, de amostras de composição CY sinterizadas a 1400 e 1600 °C e das composições CYLSM e CYLSCF sinterizadas a 1400 °C. De forma geral, os espectros podem ser descritos da seguinte maneira: os

pontos experimentais em frequências inferiores a 102 Hz correspondem à resposta dos eletrodos, entre 103 e 106 Hz, correspondem ao contorno de grão e para frequências superiores a 106 Hz, à resposta do grão. Portanto, o intercepto do semicírculo de alta frequência com o eixo real representa a resistência elétrica do grão. A resistência elétrica do contorno de grão é dada pela diferença entre os valores dos interceptos do segundo semicírculo com o eixo real. O valor do intercepto do segundo semicírculo na região de baixa frequência corresponde à resistência total da amostra. Comparando os espectros das amostras sinterizadas a 1400 °C (Figura 4B), é nítida a influência dos aditivos na redução da resistência elétrica do grão e do tempo de relaxação, isto é, o semicírculo deslocou-se para frequências mais altas. Esse comportamento é mais um indicativo da presença dos dopantes na rede cristalina da céria-ítria como já observado por difração de raios X e no desenvolvimento da microestrutura. Com relação ao contorno de grão, a dopagem com LSM e LSCF exerceu efeito distinto: no primeiro caso, a resistência do contorno sofreu acentuado aumento e o tempo de relaxação um pequeno decréscimo; no segundo caso, dopado com LSCF, a resistência do contorno de grão praticamente não variou, embora o tempo de relaxação tenha sofrido acentuada redução. A Figura 4C compara os espectros de impedância da composição CY, isto é, sem dopantes sinterizada a 1400 e 1600 °C. O efeito da temperatura de sinterização foi semelhante ao efeito da dopagem com LSM mostrado na Figura 4B.

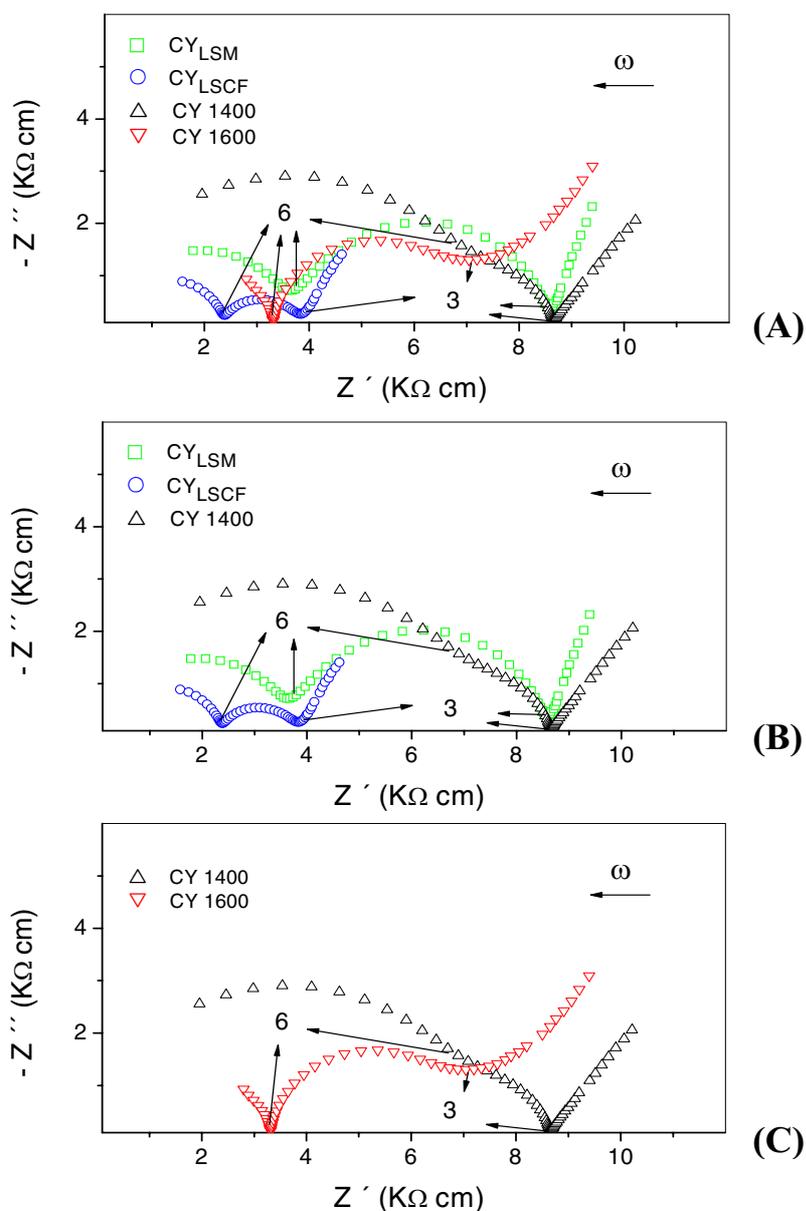


Figura 4: Espectros de impedância obtidos a 400 °C ao ar de CY sinterizado à 1400 e 1600 °C e de CY_{LSM} e CY_{LSCF} sinterizados à 1400 °C. (Os números 6, 4,3 indicam o \log_{10} – frequência- para o ponto correspondente).

Como já comentado, anteriormente, na análise qualitativa dos espectros de impedância, é observado que os grãos das amostras dopadas são mais condutivos que da amostra não dopada, ambas sinterizadas a 1400 °C. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que os dopantes em solução sólida, por terem menor valência do que o Ce^{4+} , podem introduzir um número maior de vacâncias de oxigênio, aumentando a condutividade elétrica do grão, visto que a cristalinidade das amostras não apresentaram diferença significativa como mostra a Figura 2. Já o aumento da condutividade do grão com o aumento da temperatura de sinterização da amostra não dopada só pode estar associado à maior cristalinidade do grão, como observado na difração de raios X (Figura 2). A Figura 5A compara os valores absolutos da condutividade elétrica do grão calculados a partir dos valores da resistência elétrica e do fator geométrico de cada amostra.

O efeito dos dopantes na condutividade elétrica do contorno de grão, mostrado na Figura 5B, foi inverso ao do grão, isto é, a condutividade elétrica do contorno de grão das amostras sinterizadas a 1400 °C diminuiu com a adição dos dopantes sendo que a dopagem com LSCF promoveu apenas uma discreta redução. Novamente, o efeito da temperatura de sinterização da composição não dopada foi semelhante ao efeito da dopagem com LSM. O motivo para a redução da condutividade elétrica no contorno de grão pode estar associado à redução da mobilidade das vacâncias de oxigênio, devido a uma maior quantidade de impurezas e metais segregados em comparação a CY não dopada.

Em consequência da discreta redução da condutividade elétrica do contorno de grão devido à dopagem com LSCF, a condutividade total dessa composição foi a maior como mostra a Figura 5C. Portanto, tanto a dopagem como o aumento da temperatura de sinterização exerceram efeito bloqueante para a condutividade elétrica do contorno de grão.

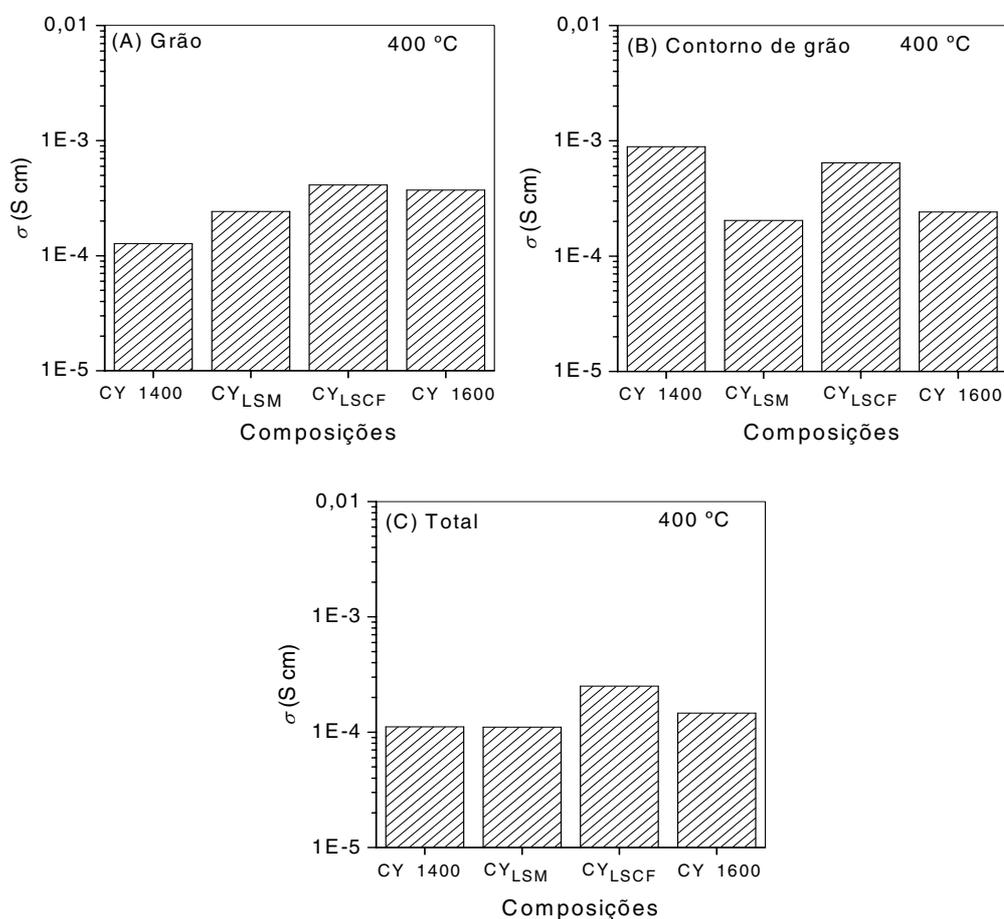


Figura 5: Comparação das condutividades elétricas do grão, contorno de grão e total de CY sinterizado à 1400 e 1600 °C e de CY_{LSM} e CY_{LSCF} sinterizados à 1400 °C medidos à 400 °C.

A superfície específica do contorno de grão, contudo, só deve ser considerada na análise da condutividade do contorno de grão caso as amostras apresentem diferentes tamanhos de grão (Figura 3). O procedimento adotado, na literatura, é calculada a resistência específica do contorno de grão, R_{cge} , de acordo com a relação [20]: $R_{cge} = \rho_{cg} / D$, onde D é a densidade de contorno de grão e $D = 1 / G$, sendo G o

tamanho médio de grão, e ρ_{cg} a resistividade do contorno de grão. A Figura 6 compara os valores de R_{cge} para as composições CY, CY_{LSM} e CY_{LSCF} obtidos a 400 °C. Portanto, a dopagem aumentou a resistência efetiva do contorno, sendo o mesmo efeito promovido pelo aumento da temperatura de sinterização.

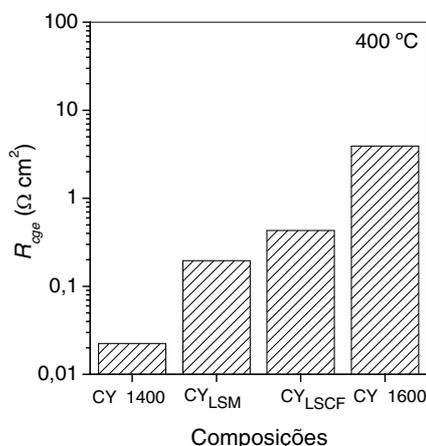


Figura 6: Comparativo entre os valores da resistência efetiva R_{cge} do contorno de grão de CY sinterizado à 1400 e 1600 °C e de CY_{LSM} e CY_{LSCF} sinterizados à 1400 °C medidos à 400 °C.

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que os íons dos materiais usados como catodo em PaCOS formam sólida com céria-ítria, aumentando a condutividade elétrica do grão e reduzindo a condutividade efetiva do contorno de grão. A Tabela 2 compara os valores de condutividade elétrica total obtidos em corrente contínua (4p) com os valores obtidos por espectroscopia de impedância (EI) a 800 °C. Como já observado nas medidas realizadas a 400 °C (Figura 5), a amostra CY_{LSCF} apresentou condutividade muito maior que as outras duas composições. Os valores de energia de ativação obtidos para as composições dopadas, da ordem de 1eV indicam que não existe condutividade eletrônica, ou que essa apresenta valor desprezível. Outro importante parâmetro avaliado foi a dependência da condutividade elétrica com a pressão parcial de oxigênio. Essa medida foi efetuada em corrente contínua em quatro pontos.

Tabela 2: Condutividade elétrica total ($10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) obtidos por corrente contínua (4p) e alternada (EI) à 800 °C ao ar de amostras sinterizadas a 1400 °C.

Amostras	$\sigma_{\text{total}} (10^{-2} \text{ S cm}^{-1})$	
	4p	EI
CY 1400	3,83	3,50
CY _{LSM} 1400	5,4	4,15
CY _{LSCF} 1400	8,68	9,1

As amostras dopadas utilizadas no ensaio 4p, cujos valores de condutividade estão mostrados na Tabela 2, foram submetidas à medida de condutividade em 4p a 750 °C, com variação da pressão parcial de oxigênio. A Figura 7 mostra as curvas obtidas comparadas com o da amostra CY1600. Contrariamente ao esperado, as amostras dopadas apresentaram comportamento semelhante à amostra CY não dopada sinterizada a 1600 °C, isto é, para $\text{PO}_2 < 10^{-15}$ ocorre incremento da condutividade devido ao surgimento de condução eletrônica como consequência da redução $\text{Ce}^{+4} \rightarrow \text{Ce}^{+3}$. Para avaliar o grau de reducibilidade, r , foi usada a seguinte relação: $r = [\sigma_{(pO_2 \sim 10^{-22})} / \sigma_{(pO_2 = 0,14)}]$, onde σ é a condutividade elétrica total medida na respectiva pressão parcial de oxigênio (índice correspondente). Considerando a situação ideal, isto é, aquela na qual não ocorre redução, r seria igual a 1. Após a análise, usando esse parâmetro, foi encontrada a seguinte relação entre as amostras CY_{LSM} e CY_{LSCF} sinterizadas a 1400 °C e CY sinterizada a 1600 °C: $r_{\text{CY}, (2,25)} > r$

$\sigma_{CY_{LSCF}}(2,18) > \sigma_{CY_{LSM}}(1,44)$. Portanto, CY não dopada e CY_{LSCF} apresentaram praticamente o mesmo comportamento frente à variação da pressão parcial de oxigênio. No entanto, a composição CY_{LSM} apresentou o valor mais próximo de 1, indicando maior estabilidade. Esse comportamento indica que, mesmo que os íons do catodo LSM difundam para o eletrólito CY durante a fabricação ou uso da célula, o desempenho do eletrólito será menos afetado do que a céria-ítria não dopada devido ao incremento da condução eletrônica.

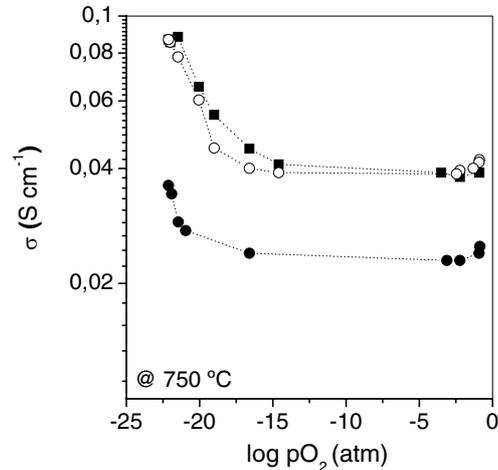


Figura 7: Dependência da condutividade elétrica com a pressão parcial de oxigênio em amostras de (●) CY_{LSM} e (○) CY_{LSCF} sinterizadas a 1400 °C e de (■) CY sinterizada a 1600 °C medidos a 750 °C.

4 CONCLUSÕES

1. A dopagem da solução sólida céria-ítria com os conjuntos de dopantes (La, Mn, Sr) e (La, Co, Sr, Fe) promove a densificação sendo que densidade >99% foi obtida com sinterização a 1400 °C.
2. A condutividade elétrica do grão das amostras dopadas foi superior à da amostra não dopada, entretanto a condutividade efetiva do contorno de grão decresceu. Contudo a condutividade total não foi comprometida com a dopagem.
3. A amostra dopada com (La, Mn, Sr) apresentou maior estabilidade em alta temperatura e atmosfera redutora indicando que mesmo que os íons do catodo LSM difundam para o eletrólito CY durante a fabricação ou uso da célula, o desempenho do eletrólito será menos afetado do que a céria-ítria não dopada devido ao incremento da condução eletrônica.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] STOCHNIOL, G., SYSKAKIS, E., NAOUMIDIS, A., "Chemical compatibility between strontium-doped lanthanum manganite and yttria-stabilized zirconia", *Journal of the American Ceramic Society*, v. 78, n. 4, pp. 929-932, 1998.
- [2] FAALAND, S., EIANRDSRUD, M.A., WIJK, K., GRANDE, T., "Reactions between $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ and CaO-stabilized ZrO₂ Part I Powder mixtures", *Journal of Materials Science*, v. 34, pp. 957-966, 1999.
- [3] WIJK, K., SCHIMIDT, R., FAALAND, S., SHAMSILI, S., EIANRDSRUD, M.A., GRANDE, T., *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 3, pp. 721, 1999.
- [4] SASAKI, Y., TAKEDA, Y., KATO, A., IMANISHI, N., YAMAMOTO, O., HATTORI, M., IIO, M., ESAKI, Y., " $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$ (Ln = Pr, Nd, Sm and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, v. 118, pp. 187-194, 1999.

- [5] KINDERMANN, L., DAS, D., BAHADUR, D., WEIß, R., NICKEL, H., HILPERT, K., “Chemical interactions between La-Sr-Mn-Fe-O based perovskites and yttria-stabilized-zirconia”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 80, n. 4, pp. 909-914, 1997.
- [6] OSTERGARD, M.J.L., CLAUSEN, C., BAGGER, C., MOGENSEN, M., “Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition”, *Electrochemical Acta*, v. 40, pp. 1971-1981, Setembro, 1995.
- [7] FAALAND, S., EIANRDSRUD, M.A., WIJK, K., GRANDE, T., HOIER, R., “Reactions between $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ and CaO-stabilized ZrO_2 Part II Diffusion couples”, *Journal of Materials Science*, v. 34, pp. 957-966, 1999.
- [8] KLEVELAND, K., EIANRDSRUD, M.-A., SCHIMIDT, R., SHAMSILI, S., FAALAND, S., WIJK, K., GRANDE, T., “Reactions between strontium substituted lanthanum manganite and yttria-stabilized zirconia: II, diffusion couples”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 3, pp. 729-734, 1999.
- [9] TAIMATSU, H., WADA, K., KANEKO, H., YAMAMURA, H., “Mechanism of reaction between lanthanum manganite and yttria-stabilized zirconia”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, n. 2, pp. 401-405, October, 1991.
- [10] CLAUSEN, C., BAGGER, C., BILDE-SORENSEN, J.B., HORSEWELL, A., “Microstructural and microchemical characterization of the interface between $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ and Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 ”, *Solid State Ionics*, v. 70/71, pp. 59-64, 1994.
- [11] CARTER, J.D., APPEL, C.C., MOGENSEN, M., “Reactions at the calcium doped lanthanum chromite–yttria stabilized zirconia interface”, *Journal of Solid State Chemical*, v. 122, n. 2, pp. 407-415, January, 1996.
- [12] GODOI, G.S., “Catodos compósitos e eletrólitos à base de céria para células a combustível tipo SOFC”, D.Sc., São Carlos, Brasil, 2007.
- [13] STEIL, M.C., THEVENOT, F., KLEITZ, M., “Densification of yttria-stabilized zirconia”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 144, n. 1, pp. 390–398, 1997.
- [14] ZHANG, T., HING, P., HUANG, H., KILNER, J., “Early-stage sintering mechanisms of Fe-doped CeO_2 ”, *Journal of Materials Science*, v. 37, n. 5, pp. 997–1103, 2002.
- [15] JUD, E., HUWILER, C.B., GAUCKLER, L.J., “Sintering analysis of undoped and cobalt oxide doped ceria solid solutions”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88, n. 11, pp. 3013-3019, November, 2005.
- [16] CHEN, P.L., CHEN, I.W., “Grain growth in CeO_2 : dopant effects, defect mechanism, and solute drag” *Journal of American Ceramic Society*, v. 79, n. 7, pp. 1793-1800, April, 2005.
- [17] GODOI, G.S., CASTRO, H.L.B., SOUZA, D.P.F., “Interface between $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSM) and yttria-doped ceria ($\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$)”, In: *XX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise*, Águas de Lindóia, Brasil, *Journal of Morphology Science*, pp. 311-311, 2005.
- [18] KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R., “Introduction to Ceramics”, *John Wiley & Sons*, 2 ed., Nova York, pp. 456, 1976.
- [19] DESSEMOND, L., D.Sc., Grenoble, França, 1992.
- [20] MIYAYAMA, M., YANAGIDA, H., “Dependence of grain-boundary resistivity on grain-boundary density in yttria-stabilized zirconia”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 67, pp. 194-195, October, 1984.