

## Eletrólitos de céria dopada com $Gd_2O_3$ para pilhas a combustível de óxido sólido

CROCHEMORE, G.B.; SOUZA, D.P.F.

PPG-CEM – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

LaPCEC -Laboratório de Preparação e Caracterização Elétrica de Cerâmicas/UFSCar

Rodovia Washington Luis km 235, Caixa postal 676 – São Carlos-SP

e-mail: [guilherme@iris.ufscar.br](mailto:guilherme@iris.ufscar.br)

### RESUMO

Este trabalho investigou a condutividade elétrica e a microestrutura de amostras com composições  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0, 5, 10$  e  $15\%$  em mol) preparadas com  $CeO_2$  com  $99,9\%$  pureza. A sinterização de corpos de prova obtidos por prensagem isostática foi realizada ao ar a  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 e 10 horas de patamar e a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 8 horas de patamar. Amostras sinterizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância entre  $200\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$  e na faixa de frequência  $5\text{Hz-}13\text{MHz}$ . A sinterização ocorreu via fase líquida e amostras sinterizadas a  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  com 10 h apresentaram densidade superior a  $97\%$ . A maior condutividade elétrica do grão foi obtida para amostra contendo 10 mol  $Gd_2O_3$  e sinterizada a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  – 8 h. A condutividade elétrica do contorno de grão apresentou aumento sistemático com o aumento do teor de  $Gd_2O_3$  sendo que a composição CeGdO15 (com  $15\%$  de  $Gd_2O_3$ ) sinterizada a  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  – 10 h apresentou a maior condutividade total.

**Palavras-chaves:** Pilhas a combustível de óxido sólido, céria dopada, microestrutura, condutividade elétrica.

### $Gd_2O_3$ doped ceria electrolytes for solid oxide fuel cells

#### ABSTRACT

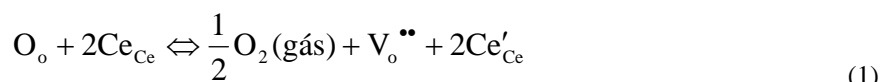
This study investigated the electrical conductivity and microstructure of samples with compositions  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0, 5, 10$  and  $15\%$  in mol) prepared with  $CeO_2$  with  $99.9\%$  purity. The sintering of the samples obtained by isostatic pressing was performed in air at  $1450$  for 2 and 10 hours soaking time and  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  for 8 hours of soaking time. Sintered samples were characterized by scanning electron microscopy and impedance spectroscopy between  $200\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$  and the frequency range was  $5\text{Hz-}13\text{MHz}$ . The sintering occurred via liquid phase. The  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  with 10 h sintered samples showed more than  $97\%$  density. The highest electrical conductivity of the grain was obtained for sample containing 10 mol  $Gd_2O_3$  and sintered at  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  - 8 h. The electrical conductivity of the grain boundaries has increased systematically with the  $Gd_2O_3$  amount increasing. The composition CeGdO15 ( $15\text{ mol } \%$  of  $Gd_2O_3$ ) sintered at  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  - 10 h had the highest total conductivity.

**Keywords:** Solid Oxide Fuel Cell, doped ceria, microstructure, electrical conductivity.

## 1 INTRODUÇÃO

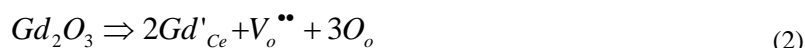
A estrutura cristalina da céria pura, tipo fluorita, é relativamente aberta o que a torna susceptível a um elevado grau de desordem atômica que pode ser introduzida tanto por dopagem como por processos de redução ou oxidação [1, 2].  $CeO_2$  é um condutor elétrico misto, isto é, condutor eletrônico e iônico e a condutividade eletrônica é proporcional à temperatura e à pressão parcial de oxigênio,  $P_{O_2}$ . M. Mogensen *et al.* [3] obtiveram para  $CeO_{2-x}$  a  $1.000\text{ }^\circ\text{C}$  e  $P_{O_2}$  de  $10^{-6}$  atm uma condutividade total de  $2,5\text{ Scm}^{-1}$  da qual aproximadamente  $3\%$  corresponde à condução iônica isto é,  $7 \times 10^{-2}\text{ Scm}^{-1}$ .

Quando  $CeO_2$  é reduzido para  $CeO_{2-x}$  são criados defeitos na forma de  $Ce^{+3}$  que na notação Kröger-Vink é descrito como  $Ce'_{Ce}$  isto é, tem uma carga efetiva negativa comparado com um íon normal da rede. O processo de redução é descrito pela equação 1:



O defeito  $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ , que é um elétron preso à uma posição da rede, mais a distorção local da rede é denominado pequeno polaron [4]. O movimento do pequeno polaron na rede é termicamente ativado e é o responsável pela condução eletrônica do  $\text{CeO}_{2-x}$  conhecido como mecanismo *hopping*.

Vacâncias de oxigênio  $\text{V}_o^{\bullet\bullet}$  podem ser introduzidas na rede do  $\text{CeO}_2$  através de dopagem com íons metálicos de valência menor que a do  $\text{Ce}^{+4}$ , como, por exemplo,  $\text{Gd}^{+3}$  e neste caso  $\text{CeO}_2$  passa a ser condutor de íons oxigênio. A dopagem resulta na introdução de defeitos,  $\text{Gd}'_{\text{Ce}}$  e  $\text{V}_o^{\bullet\bullet}$ , na rede cristalina que podem ser descritos pela equação 2:



Inaba e Tagawa em um artigo de revisão sobre eletrólitos à base céria [5] analisaram as possibilidades de associação de defeitos gerados pela dopagem. No caso do dopante ser o  $\text{Gd}^{+3}$ , a vacância de oxigênio pode estar livre ou associada com o defeito  $\text{Gd}'_{\text{Ce}}$ . No primeiro caso, isto é, vacâncias livres, a equação de Arrhenius para a condutividade iônica é descrita pela equação 3

$$\sigma.T = A.C_{\text{Gd}}.e^{\frac{-\Delta H_m}{K.T}} \quad (3)$$

onde A é constante,  $C_{\text{Gd}}$  é a concentração total de dopante expressa como uma fração das posições de cátions da rede e  $\Delta H_m$  é a entalpia de difusão. No segundo caso, a vacância de oxigênio  $\text{V}_o^{\bullet\bullet}$  associada ao defeito  $\text{Gd}'_{\text{Ce}}$  é o principal defeito o qual possui carga efetiva positiva e é descrito pela equação 4



sendo que neste caso a equação de Arrhenius para a condutividade iônica é descrita pela equação 5

$$\sigma.T = \left(\frac{A}{W}\right).e^{\left(\frac{\Delta S_A}{K}\right)}.e^{\left[\frac{(\Delta H_m + \Delta H_a)}{K.T}\right]} \quad (5)$$

onde W é o número de orientações da associação e  $\Delta S_A$  e  $\Delta H_A$  são a entropia e entalpia de associação dos defeitos, respectivamente.

Além do gadolínio outros elementos são utilizados como dopantes em céria sendo os mais comuns o samário, ítrio, lantânio, itérbio e neodímio [6-10]. Yahiro *et al.* [11] abordou em um só trabalho a condutividade iônica total da céria dopada com vários lantanídeos na proporção  $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{LnO}_{1,5})_{0,2}$  (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Ho, Tm, Yb). Observaram que amostras de céria dopadas com samário apresentam a maior condutividade iônica a 800 °C ( $9,45 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ) enquanto que a dopagem com Gd forneceu valor 50% inferior ( $5,53 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ) e o menor valor foi obtido para a dopagem com lantânio ( $4,16 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ). Os autores observaram também que a condutividade iônica aumenta com o valor do raio iônico do Yb até o Sm, mas decai a partir de um raio maior que 0,109 nm. Kilner [12] estudou a correlação entre a condutividade iônica e a relação entre o raio do dopante e o raio do íon que compõe a rede ( $r_{\text{dopante}}/r_{\text{cátion da rede}}$ ), e concluiu que esta relação deve ser maior ou igual a 1, para que a energia de associação de defeitos do

dopante seja alta. Esta é a explicação para que o dopante  $Gd_2O_3$  seja escolhido em detrimento ao  $Sm_2O_3$ , visto que a razão iônica entre o  $Gd^{+3}$  e  $Ce^{+4}$  é 1,01, ao passo que a razão entre o  $Sm^{+3}$  e o  $Ce^{+4}$  é 2,56.

Outro aspecto importante a ser considerado na preparação de cerâmicas à base de céria é a pureza da matéria prima. É bem estabelecido na literatura que  $SiO_2$  é a principal impureza da céria que gera um filme fino ao longo do contorno de grão durante a sinterização. Este filme bloqueia o movimento dos portadores de carga através do contorno reduzindo a condutividade total [13]. A fase silicosa é muito dinâmica em natureza (amorfa ou cristalina), composição, localização e viscosidade. A molhabilidade varia com o tipo e quantidade de impurezas, com a atmosfera e temperatura de sinterização e com a taxa de resfriamento. A literatura é muito rica em resultados que permitem não ter dúvidas que a fase silicosa afeta de forma significativa a condutividade elétrica do contorno de grão da céria e da zircônia dopada [5]. A forma como ela afeta depende de como está distribuída ao longo da interface grão-grão. A condutividade elétrica ocorre apenas nas regiões do contorno de grão livres de fase silicosa isto é, onde o contato grão-grão é efetivo. Esta situação promove uma constrição da corrente elétrica. [14].

Outro fator que bloqueia a condutividade do contorno de grão é a baixa concentração de vacâncias de oxigênio na camada de carga espacial. Este é um fator intrínseco da composição. A literatura mostra que em materiais de alta pureza a condutividade do contorno de grão é ainda duas ordens de grandeza inferior à do grão [15]. Então, a característica bloqueante do contorno de grão não é exclusivamente devido à fase silicosa presente no contorno mas também devida à baixa concentração de vacâncias de oxigênio na camada de carga espacial.

Neste trabalho foi investigada a condutividade elétrica e microestrutura de  $CeO_2$  99,9% pureza dopado com diferentes teores de  $Gd_2O_3$ . As contribuições das condutividades do grão e contorno de grão para a condutividade total foram analisadas em função do teor de dopante.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Composições contendo zero ( $CeGdO0$ ), 5 ( $CeGdO5$ ), 10 ( $CeGdO10$ ) e 15% ( $CeGdO15$ ) em mol de  $Gd_2O_3$  foram preparadas a partir da desaglomeração mecânica, em moinho de bolas, do  $CeO_2$  (Aldrich-pureza 99,9%) em uma solução de  $Gd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Aldrich- pureza 99,9%) em álcool isopropílico. Em seguida as suspensões foram secas sob agitação e os pós obtidos foram desaglomerados e calcinados a 550 °C por 1 hora. Após a calcinação os pós foram submetido à moagem e novamente calcinados. Após a última calcinação a moagem foi repetida em álcool isopropílico contendo 2% em peso de polivinil butiral (PBV-98 Solutia). As suspensões foram secas, desaglomeradas em malha de NYLON 80 mesh e os pós obtidos foram prensados uniaxialmente a 100 MPa e isostaticamente a 200 MPa na forma de pastilhas que posteriormente foram sinterizadas ao ar a 1450 °C por 2 e 10 horas de patamar e 1500 °C por 8 horas de patamar.

A análise da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em amostras polidas e atacadas termicamente ao ar em temperatura 100 °C abaixo da temperatura de sinterização. A caracterização elétrica foi realizada por espectroscopia de impedância em amostra contendo eletrodos de Pt (pasta Demetron 308A). O ensaio de espectroscopia de impedância foi realizado na faixa de 5 Hz a 13 MHz e tensão de 0,5 V com a temperatura variando entre 200 e 600 °C em atmosfera ambiente.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Densidade e microestrutura dos corpos sinterizados

O efeito do teor de  $Gd_2O_3$  e da condição de sinterização na densidade das amostras é apresentado na Tabela 1. Todas as composições dopadas atingiram a máxima densidade após sinterização a 1450 °C com 10 h de patamar. Os valores da densidade de amostras sinterizadas a 1500 °C com 8 h de patamar são semelhantes aos obtidos na condição de sinterização anterior sendo que as diferenças estão dentro da margem de erro da medida.

Na Tabela 1 é observado também que os valores da densidade apresentam uma tendência de diminuição com o aumento do teor de  $Gd_2O_3$  de 5 para 15 %mol para todas as condições de sinterização. Contudo, as microestruturas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentadas nas Figuras 1 e 2, mostram que a densificação aumenta com o aumento do teor de  $Gd_2O_3$ . Esta aparente incoerência entre a evolução dos valores da densidade mostrados na Tabela 1 e da densificação observada nas micrografias com o aumento do teor de dopante pode ser explicada em função da formação de fase secundária durante a sinterização como pode ser observada nas Figuras 1 e 2. A formação da fase secundária é consequência da presença de impurezas na matéria prima utilizada, sendo as principais 140 ppm de  $SiO_2$  e 190 ppm de  $Al_2O_3$ . Em alta temperatura a fase secundária se encontra no estado líquido favorecendo a densificação e durante o resfriamento se solidifica no estado amorfo e com menor densidade que a fase

cristalina. Imagens obtidas por MEV no modo de elétrons retroespalhados mostraram que a fase secundária, em destaque na Figura 2B, e os grãos de CeO<sub>2</sub> dopados apresentam os mesmos elementos químicos majoritários indicando a presença de Gd também na fase secundária. Portanto, aumentando o teor de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocorre aumento da quantidade de fase secundária, com densidade inferior à da matriz, gerando amostras com menor porosidade e de menor valor absoluto de densidade.

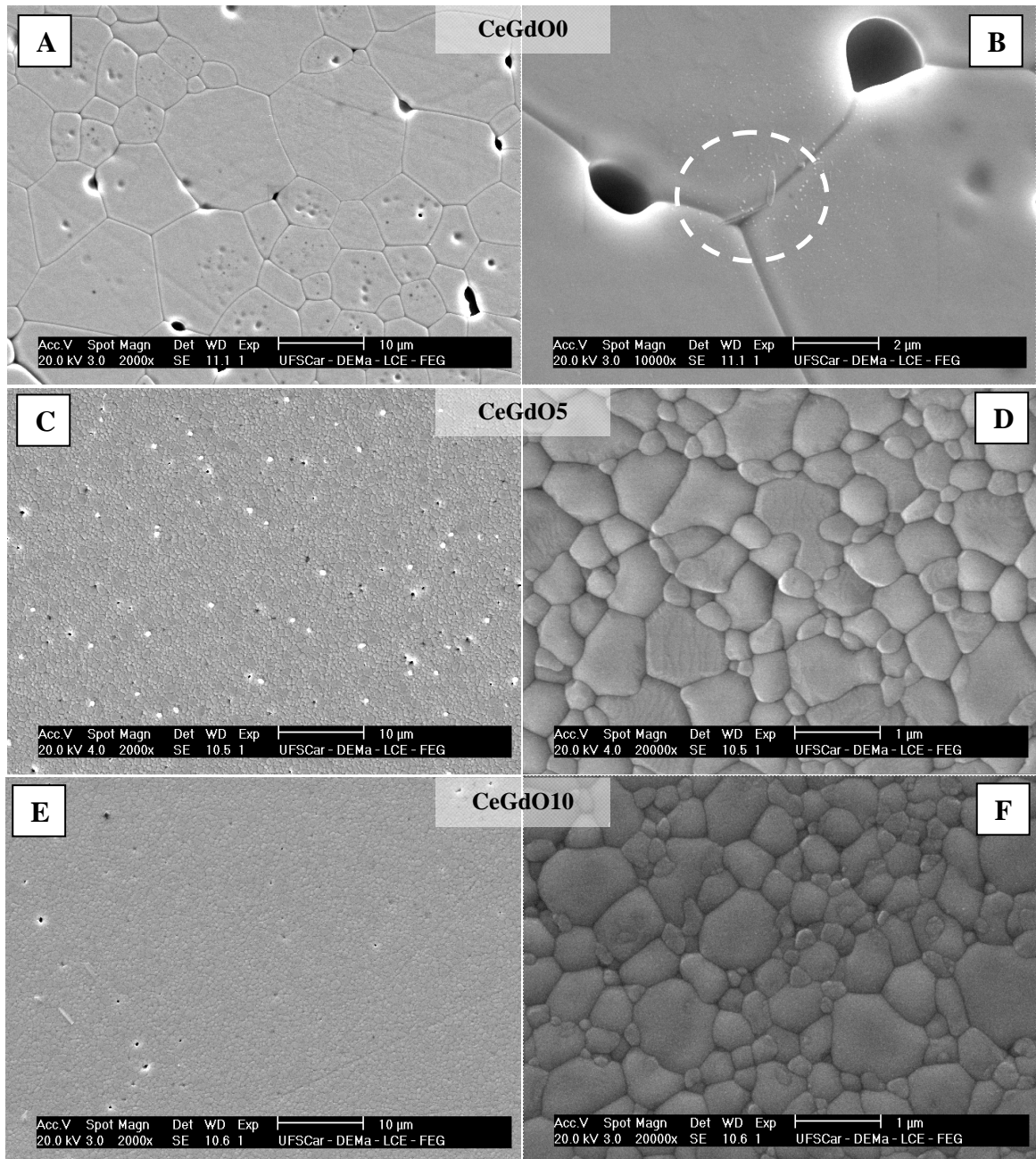
**Tabela 1:** Densidade de amostras dopadas com X % mol Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X = 0; 5; 10; 15) e sinterizadas a 1450 °C com 2 e 10 h de patamar e a 1500 °C com 8 h de patamar

Composições	Sinterização (°C – h)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
CeGdO0	1450 - 2	6,92± 0,05
	1450 - 10	7,07± 0,03
	1500 - 8	7,14± 0,05
CeGdO5	1450 - 2	6,98 ± 0,03
	1450 - 10	7,14 ± 0,03
	1500 - 8	7,17 ± 0,07
CeGdO10	1450 - 2	6,70 ± 0,09
	1450 - 10	7,10 ± 0,09
	1500 - 8	7,00 ± 0,09
CeGdO15	1450 - 2	6,62 ± 0,05
	1450 - 10	7,02 ± 0,09
	1500 - 8	7,08 ± 0,06

O tamanho médio de grão das microestruturas apresentadas nas Figuras 1 e 2 são mostrados na Tabela 2. A amostra sem dopagem, CeGdO0, apresentou acentuado crescimento de grão com o aumento da temperatura de sinterização enquanto que os grãos das amostras dopadas apresentaram pequeno crescimento. Por outro lado o aumento do teor de dopante reduziu drasticamente o crescimento de grão. A diminuição do tamanho de grão devido à dopagem é abordada na literatura para matérias primas de elevada pureza e explicada pelo mecanismo conhecido como dragagem do soluto (“solute drag”) [14] que pode ser descrito como: devido à carga efetiva positiva da superfície do grão da céria dopada, ocorre a formação da camada de carga espacial, isto é, próximo ao contorno de grão existe uma camada rica em dopante e deficiente em vacâncias de oxigênio. O gradiente da concentração de soluto trava a mobilidade do contorno de grão inibindo o crescimento de grão. Portanto, apesar de que as amostras investigadas neste trabalho terem elevada sinterabilidade devido à presença de fase líquida esta não exerceu nenhuma influência no crescimento de grão.

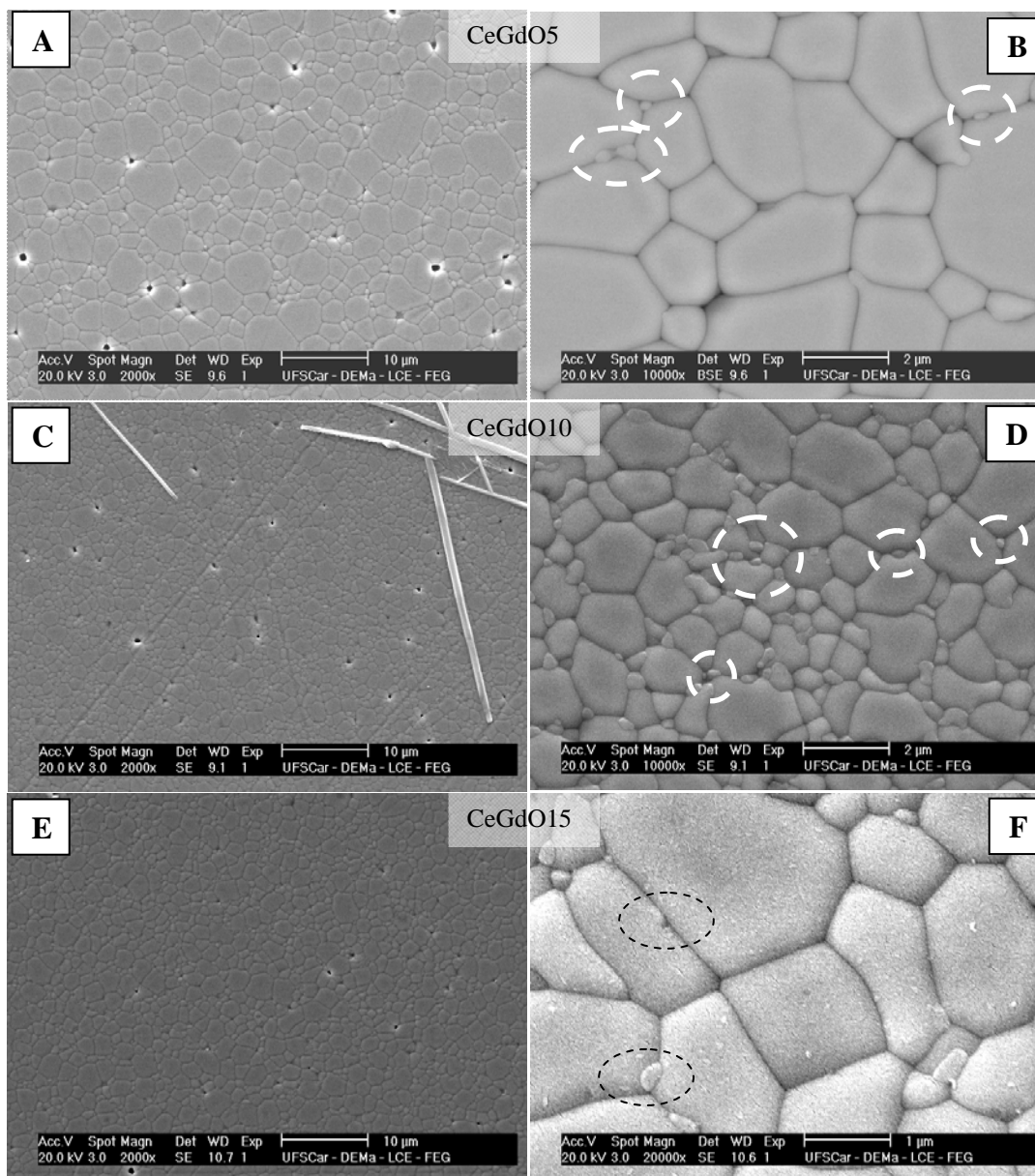
**Tabela 2:** Tamanho médio de grão de amostras sinterizadas em diferentes condições

Composições	1450 C – 10 h	1500 C – 8 h
CeGdO0	1,7± 0,5	11,5± 0,1
CeGdO5	2,0± 0,2	1,9± 0,1
CeGdO10	0,30± 0,03	0,46± 0,05
CeGdO15	0,21± 0,02	0,88± 0,01



**Figura 1:** Micrografias, obtidas por MEV, das composições CeGdO0, CeGdO5, CeGdO10 sinterizadas a 1450 °C – 10 h





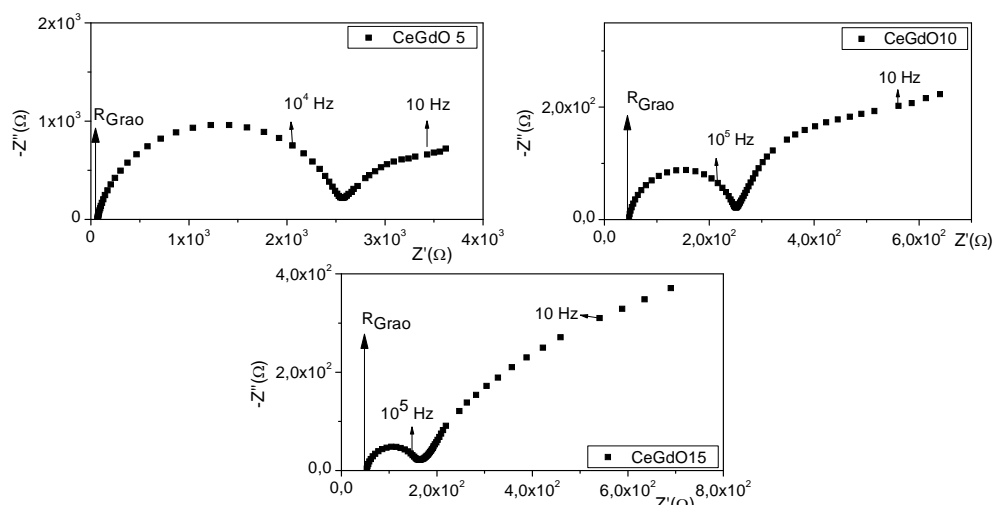
**Figura 2:** Micrografias, obtidas por MEV, das composições CeGdO5, CeGdO10 e CeGdO15 sinterizadas a 1500 °C – 8 h

## 3.2 Condutividade elétrica

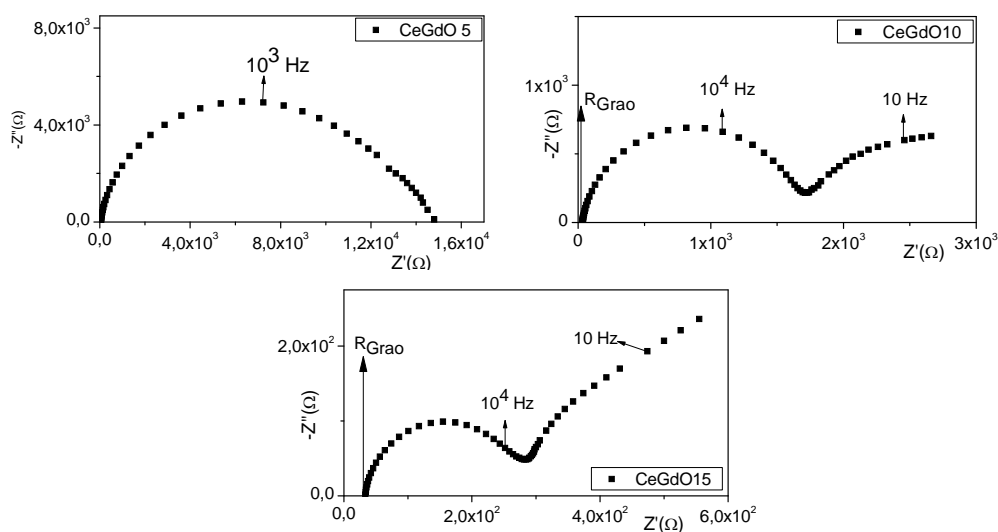
### 3.2.1 Espectros de impedância

Os espectros de impedância foram analisados de acordo com o modelo convencional, ou seja, foi atribuído um circuito RC para a resposta elétrica do grão ligado em série à outro circuito RC que representa o contorno de grão. Como já foi mostrado no trabalho anterior [16] o espectro de impedância representativo do sistema ceria-gadolínio consiste de dois semicírculos em temperaturas inferiores a 300 °C. O semicírculo de baixas frequências é devido ao contorno de grão e o de altas frequências ao grão. O semicírculo referente ao grão, na faixa de frequência utilizada, não é visualizado em temperaturas superiores aproximadamente 300 °C pois o espectro se desloca para a região de altas frequências com o aumento da temperatura de medida. As amostras sinterizadas a 1450 °C – 2h não serão discutidas neste item devido à sua baixa densidade. As Figuras 3 e 4 mostram os espectros de impedância obtidos a 500 °C para as composições CeGdO5, CeGdO10 e CeGdO15 sinterizadas a 1450 °C-10 h e 1500 °C-8 h, respectivamente. Desde que os fatores geométricos das amostras são iguais, os espectros de impedância mostram que em ambas as condições de sinterização o

aumento do teor de dopante promoveu diminuição da resistência total, contudo o aumento da temperatura de sinterização introduziu acentuado acréscimo na resistência total das amostras em consequência do aumento da resistência do contorno de grão.



**Figura 3:** Espectros de impedância, obtidos a 500 °C, de amostras das composições CeGdO5, CeGdO10 e CeGdO15 sinterizadas a 1450 °C – 10 h.

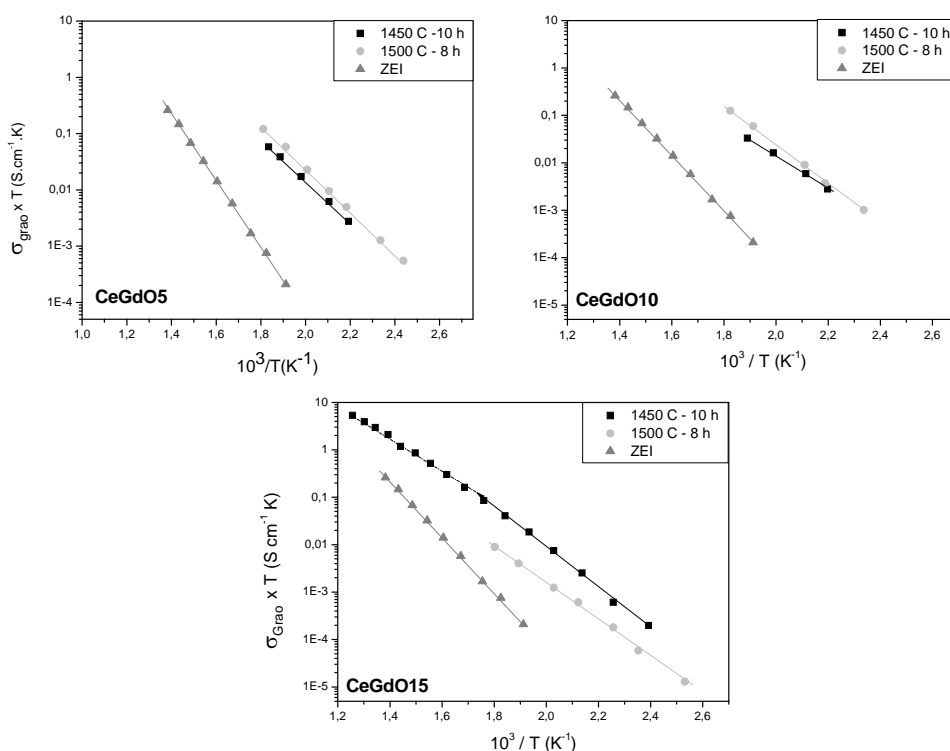


**Figura 4:** Espectros de impedância, obtidos a 500 °C, de amostras das composições CeGdO5, CeGdO10 e CeGdO15 sinterizadas a 1500 °C – 8 h.

### 3.2.2 Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica

Com base nos espectros de impedância obtidos em várias temperaturas foram calculados os valores de condutividade elétrica do grão e do contorno de grão e traçados os gráficos de Arrhenius. A Figura 5 mostra o efeito da condição de sinterização na condutividade do grão em cada composição. Os gráficos também contêm, para comparação, resultados da zircônia estabilizada com 8 % mol  $Y_2O_3$  (ZEI), que é o eletrólito mais comumente empregado nas pilhas a combustível de óxido sólido. De acordo com a Figura 5, na faixa de temperatura analisada as amostras de céria dopada apresentaram condutividade superior à da ZEI. É observado também que cada composição apresenta um comportamento específico com a variação da condição de sinterização sendo: *i*) a composição com menor teor de dopante (CeGdO5) apresenta incremento da condutividade com o aumento da temperatura de sinterização; *ii*) amostras da composição com teor intermediário (CeGdO10), sinterizadas em ambas condições, apresentaram condutividade semelhantes em baixa temperatura contudo a energia de ativação para a condução sofreu acentuado incremento com o

aumento da temperatura de sinterização; *iii*) a composição com maior teor de dopante (CeGdO15) apresentou redução da condutividade do grão com o aumento da temperatura de sinterização. Este comportamento pode ser interpretado da seguinte forma: em todas as composições ocorreu o aumento do teor de dopante na rede cristalina com o aumento da temperatura de sinterização que resultou no aumento da condutividade das composições CeGdO5 e CeGdO10, contudo para elevados teores, composição CeGdO15, é intensa a interação entre o dopante e as vacâncias as quais se tornam indisponíveis para a condução do íon resultando no decréscimo da condutividade. Nas amostras das composições CeGdO5 e CeGdO10 as vacâncias de oxigênio são livres e a condutividade pode ser descrita pela equação 3 enquanto que para a composição CeGdO15 a equação 5 é mais apropriada.



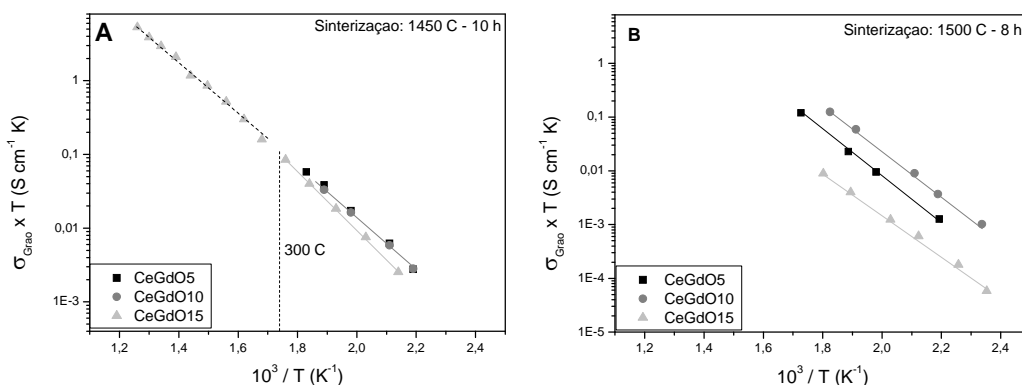
**Figura 5:** Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão de amostras das composições CeGdO5, CeGdO10 e CeGdO15 sinterizadas em diferentes condições comparados com a ZEI. Para facilitar a comparação todos os gráficos estão na mesma escala.

A Figura 6A compara a condutividade do grão de amostras com diferentes teores de dopante sinterizadas na mesma condição onde é observado que a sinterização a 1450 °C – 10 h gerou amostras com pequena diferença na condutividade. Contudo a composição CeGdO15 apresenta maior energia de ativação na região de menor temperatura, cujos valores são mostrados na Tabela 3. Foi observada para esta composição uma mudança de inclinação no gráfico de Arrhenius em torno de 300 °C. A energia de ativação para temperatura superior a 300 °C é 0,71 eV. Esta mudança de energia de ativação representa a entalpia de associação dos defeitos descrita na equação 5 que para a amostra em questão é  $(0,85 - 0,71) = 0,14$  eV. Este valor está em concordância com o obtido por Steele [17] para a composição CeGdO5 com teor de SiO<sub>2</sub> < 30 ppm. As amostras sinterizadas a 1500 °C – 8 h apresentam valores de condutividade bastante distintos, Figura 7B. A Tabela 4 mostra os valores de condutividade do grão a 400 °C onde se observa que a composição CeGdO10 apresenta grão mais condutivo em ambas as condições de sinterização.

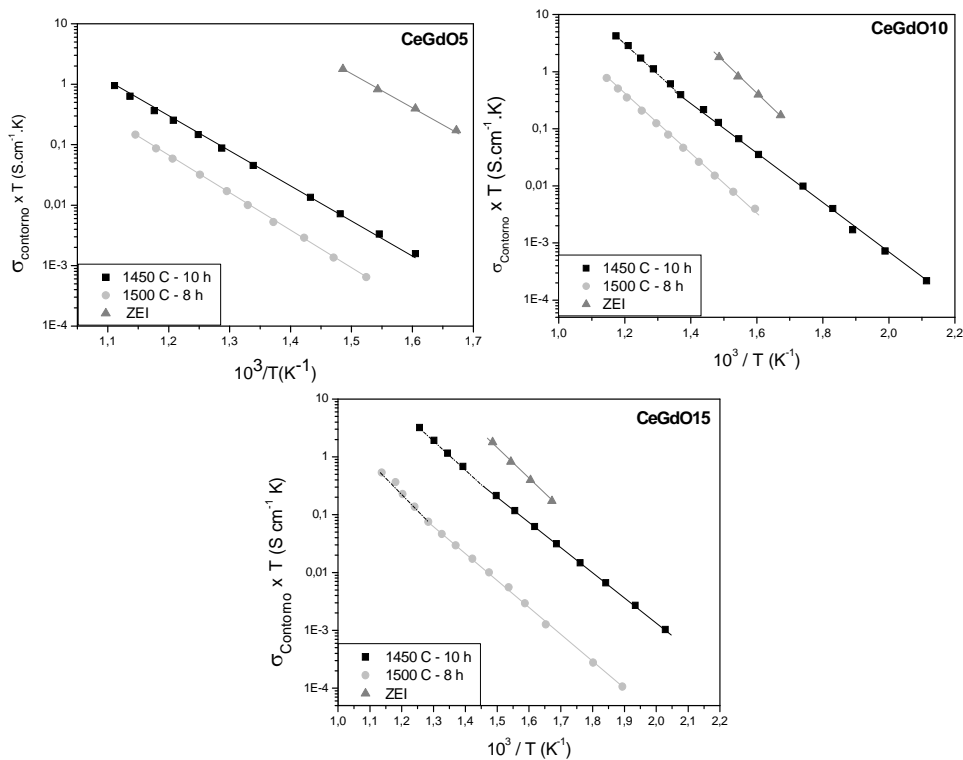
A condutividade do contorno de grão das amostras de ceria dopada foi inferior à da ZEI para ambas as condições de sinterização como mostra a Figura 7 sendo que a melhor condição de sinterização 1450 °C – 10 h e o aumento do teor de dopante promoveu um aumento sistemático da condutividade do contorno de grão nesta condição de sinterização. Conforme apresentado no item 3.1, a sinterização ocorreu via fase líquida. O aumento da condutividade do contorno de grão com o aumento do teor de dopante sugere a participação deste na fase líquida conferindo à ela característica específica de acordo com teor de dopante resulta em diferente interação com a superfície dos grãos e portanto, diferente distribuição na microestrutura. Desde que o comportamento elétrico do contorno de grão é influenciado tanto pela camada de cargas



espaciais como pela constrição de corrente devido à presença de uma segunda fase resistiva ao longo do contorno de grão, é possível que os contatos grão-grão aumentem com o teor de dopante em consequência da distribuição mais favorável da fase resistiva na microestrutura. Este comportamento pode ser investigado por microscopia eletrônica de transmissão cujas análises estão em andamento. A Tabela 4 mostra os valores de condutividade do contorno de grão a 400 °C onde se observa que a composição CeGdO15 sinterizada a 1450 °C – 10 h apresenta o contorno mais condutivo. Para comparar a condutividade do contorno de grão normalizada em função do tamanho de grão, a Tabela 4 apresenta também valores da condutividade do contorno dividida pelo tamanho de grão das composições sinterizadas a 1450 °C – 10 h sendo que o aumento da condutividade com o teor de dopante se manteve.



**Figura 6:** Comparação da condutividade do grão de amostras das composições CeGdO5, CeGdO10 e CeGdO15 sinterizadas a: **A)** 1450 °C – 10 h; **B)** 1500 °C – 8 h.



**Figura 7:** Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno de grão de amostras das composições CeGdO5, CeGdO10 e CeGdO15 sinterizadas em diferentes condições. Para facilitar a comparação todos os gráficos estão na mesma escala.

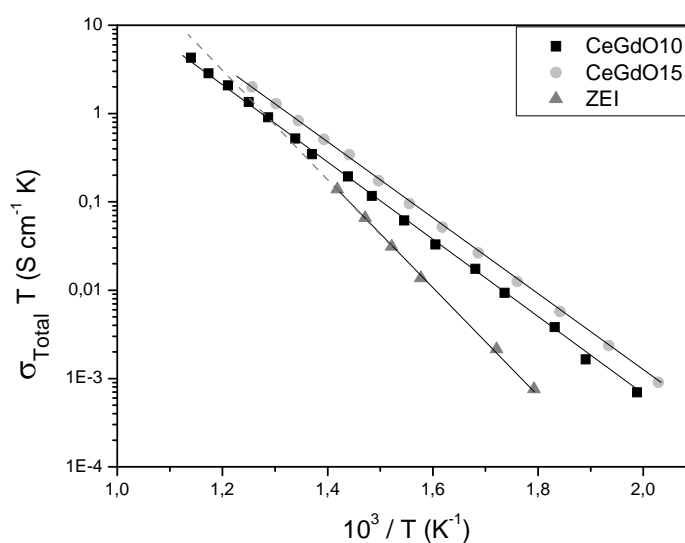
**Tabela 3:** Energia de ativação do grão e contorno de grão na faixa  $150\text{ °C} \leq T \leq 280\text{ °C}$ 

Composições	Sinterização (°C - h)	$E_{\text{grão}}$ (eV)	$E_{\text{acotorno}}$ (eV)
CeGdO5	1450 - 10	0,73	1,08
	1500 - 8	0,81	1,15
CeGdO10	1450 - 10	0,69	0,92
	1500 - 8	0,80	0,99
CeGdO15	1450 - 10	0,85	0,93
	1500 - 8	0,83	0,98

**Tabela 4:** Condutividade elétrica do grão  $\sigma_G$ , do contorno de grão  $\sigma_{CG}$  e da razão ( $\sigma_{CG}$ /tamanho de grão) a 400 °C em função do teor de  $Gd_2O_3$ 

Composições	Condutividade do grão $\sigma_G$ ( $S\text{cm}^{-1}$ ) $\times 10^3$		Condutividade do contorno de grão $\sigma_{CG}$ ( $S\text{cm}^{-1}$ ) $\times 10^5$		$\sigma_{CG}$ / tamanho de grão (S)
	1450 °C	1500 °C	1450 °C	1500 °C	1450 °C
CeGdO5	1,47	3,53	1,07	0,2	0,05
CeGdO10	3,72	<b>5,31</b>	19,2	1,95	6,4
CeGdO15	1,31	0,28	<b>31,8</b>	1,34	15,1

A Figura 8 compara os gráficos de Arrhenius da condutividade total da ZEI e das composições CeGdO10 e CeGdO15 sinterizadas a 1450 °C – 10 h onde é observado que a composição CeGdO15 apresenta a maior condutividade total que a 500 °C é  $1,7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  que é levemente acima da ZEI que na mesma temperatura é de  $9,7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ .

**Figura 8:** Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica total das composições CeGdO10, CeGdO15 e ZEI.

Considerando resultados da literatura [17] que mostram que a máxima condutividade da céria dopada com gadolínio ocorre em teores entre 10 e 15 %mol, o valor da condutividade elétrica total de eletrólitos preparados com a matéria prima utilizada neste trabalho pode ser ainda maior se o teor de  $Gd_2O_3$  for otimizado e também se maior tamanho de grão for obtido visto que a condutividade do contorno é uma ordem de grandeza inferior à do grão.

#### 4 CONCLUSÃO

A pureza da matéria prima utilizada de 99,9%, com 140 ppm de  $SiO_2$  e 190 ppm de  $Al_2O_3$  como impurezas principais, determinou sinterização via fase líquida que viabilizou a obtenção de densidade superior a 97 % da densidade teórica quando sinterização a 1450 °C com 10 h de patamar foi adotada para amostras contendo 5, 10 e 15 %mol de  $Gd_2O_3$ . A máxima condutividade elétrica do grão foi obtida para amostra contendo 10 %mol  $Gd_2O_3$ . A condutividade elétrica do contorno de grão apresentou aumento sistemático com o aumento do teor de  $Gd_2O_3$  que foi atribuído à participação do dopante na fase líquida formada durante a sinterização conferindo à ela características que levam à sua concentração em pontos da microestrutura aumentando assim os contatos grão-grão. Como consequência a máxima condutividade elétrica total foi obtida para a composição CeGdO15 sinterizada a 1450 °C por 10 horas.

#### 5 BIBLIOGRAFIA

- [1] INABA, H., TAGAWA, H., “Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides”, *Solid State Ionics*, v. 122, n. 1-4, pp. 1-16, July 1996.
- [2] SASAKI, K., MAIER, J., “Re-analysis of defect equilibria and transport parameters in  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  using EPR and optical relaxation”, *Solid State Ionics*, v. 134, n. 3-4, pp. 303-321, October 2000.
- [3] MOGENSEN, M., SAMMES, N.M., TOMPSETT, G.A., “Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria”, *Solid State Ionics*, v. 129, n. 1-4, pp. 63-94, April 2000.
- [4] TULLER, H.L., NOWICK, A.S., “Small polaron electron transport in reduced  $CeO_2$  single crystals”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 38, n. 8, pp. 859-867, 1977.
- [5] INABA, H., TAGAWA, H., “Ceria-based solid electrolytes”, *Solid State Ionics*, v. 83, n. 1-2, pp. 1-16, January 1996.
- [6] SHA, X., LU, Z., HUANG, X. MIAO, J., JIA, L., XIN, X, SU, W., “Preparation and properties of rare earth co-doped  $Ce_{0.8}Sm_{0.2-x}Y_xO_{1.9}$  electrolyte materials for SOFC”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 424, n. 1-2, pp. 315-321, November 2006.
- [7] SUDA, E., PACAUD, P., MORI, M., “Sintering characteristics, electrical conductivity and thermal properties of La-doped ceria powders”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 408-412, pp. 1161-1164, February 2006.
- [8] HARTMANOVÁ, H., LOMONVA, E.E., NATRÁTIL, V., SUTTA, P., KUNDRACIK, F., “Characterization of yttria-doped ceria prepared by directional crystallization”, *Journal of Materials Science*, v. 40, n. 21, pp. 5679-5683, October 2005.
- [9] HONG, S.J., MEHTA, K., VIRKAR, A.V., “Effect of Microstructure and Composition on Ionic Conductivity of Rare-Earth Oxide-Doped Ceria”, *Journal of Electrochemical Society*, v. 145, n. 2, pp. 638-647, February. 1998.
- [10] YASHIRO, K., SUZUKI, T., KAIMAI, A., MATSUMOTO, H., NIGARA, Y., KAWADA, T., MIZUSAKI, J., SFEIR, J., VAN HERLE, J., “Electrical properties and defect structure of niobia-doped ceria”, *Solid State Ionics*, v. 175, n. 1-4, pp. 341-344, November 2004.
- [11] YAHIRO, H., EGUCHI, Y., EGUCHI, K. ARAI, H., “Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure”, *Journal of applied electrochemistry*, v. 18, pp. 527-531, November 1987.
- [12] KILNER, J., “Fast anion transport in solids”, *Solid State Ionics*, v. 8, n. 3, pp. 201-207, May 1983.

- [13] TIANSHU, Z., HING, P., HUANG, H., KILNER, J., “Ionic conductivity in the  $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  system ( $0.05 \leq \text{Gd/Ce} \leq 0.4$ ) prepared by oxalate coprecipitation”, *Solid State Ionics*, v. 148, n. 3-4, pp. 567-573, June 2002.
- [14] GUO, X., WASER, R., “Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria”, *Progress in Materials Science*, v. 51, pp.151-210, August 2005.
- [15] FLEIG, J., MAIER, J., “Finite-Element Calculations on the Impedance of Electroceramics with Highly Resistive Grain Boundaries: I, Laterally Inhomogeneous Grain Boundaries”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 12, pp. 3485-3493, December 1999.
- [16] CROCHEMORE, G.B., ANTUNES, F.C., SOUZA, D.P.F., “Propriedades elétricas e microestrutura de Céria dopada com  $\text{Gd}^{+3}$  e  $\text{Y}^{+3}$  para aplicação como eletrólitos em pilhas a combustível”, *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, v. 13, n. 3, pp. 495-511, Setembro 2008.
- [17] STEELE, B.C.H., “Appraisal of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at  $500^\circ\text{C}$ ”, *Solid States ionics*, v. 129, pp. 95-110, April 2000.