

FERNANDO MANUEL BICO MARQUES

PROPRIEDADES ELECTROQUÍMICAS DOS SESQUIÓXIDOS
COM ESTRUTURA CÚBICA TIPO – C

Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro
Universidade de Aveiro

1987

FERNANDO MANUEL BICO MARQUES

PROPRIEDADES ELECTROQUÍMICAS DOS SESQUIÓXIDOS
COM ESTRUTURA CÚBICA TIPO – C

Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro
Universidade de Aveiro

1987

Propriedades Electroquímicas dos Sesquióxidos com Estrutura Cúbica Tipo-C

Sumário

Estudaram-se as propriedades electroquímicas de um conjunto de soluções sólidas de óxidos de ítrio e de cério (1 a 10% de CeO_2), com a estrutura cúbica tipo-C, em função da temperatura (800 a 1100°C), e pressão parcial de oxigénio (10^{-15} a 10^5 Pa). As técnicas experimentais utilizadas na caracterização destes materiais incluíram medições de força electromotriz em células electroquímicas sujeitas a um gradiente de pressão parcial de oxigénio, e medições de condutividade eléctrica em corrente alterna. Concluiu-se que o comportamento exibido por estas soluções sólidas é típico dos condutores mistos com um domínio iónico estreito. Os resultados obtidos são analisados com base num modelo de defeitos envolvendo os oxigénios intersticiais e as lacunas de oxigénio como defeitos iónicos dominantes no óxido de ítrio. No âmbito da discussão dos resultados experimentais, estudou-se o comportamento de sensores de óxidos electrólitos sólidos na medição da pressão parcial de oxigénio em atmosferas de composição diversa. Concluiu-se que o efeito de polarização que limita o domínio de utilização destes elementos resulta da lentidão do processo de transporte de oxigénio entre o electrólito e a atmosfera, processo este cuja velocidade é controlada pela difusão em fase gasosa. Propõe-se um modelo que permite avaliar o domínio de aplicabilidade dos sensores em função de propriedades características do electrólito sólido, composição da atmosfera, e temperatura.

Agradecimento

A realização do trabalho de investigação que originou a presente tese, obteve a colaboração de diversas pessoas e instituições a quem expresso o meu reconhecimento. De entre estes contributos gostaria de destacar o do Prof. Gerald P. Wirtz, pelo interesse que manifestou na concretização deste trabalho. As suas sugestões, críticas, e apoio, valorizaram o resultado alcançado. Neste agradecimento gostaria de incluir a sua família, pelo amável acolhimento prestado durante as minhas deslocações à Universidade de Illinois, e os elementos do Departamento de Engenharia Cerâmica desta Universidade, com cuja colaboração pude contar.

A obtenção dos contributos financeiros de diversas instituições, indispensável para o desenvolvimento deste projecto, dependeu em larga medida do apoio do Prof. João L. Baptista, a quem expresso o meu reconhecimento. Este agradecimento é extensivo aos colegas do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, de cuja colaboração beneficiei.

A construção de muitos dos meios de equipamento utilizados no presente trabalho obteve a colaboração inestimável de diversos funcionários da Universidade de Aveiro, dos quais gostaria de destacar os Srs. Costa e Amaral, do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Simões e Pinto, do Departamento

de Engenharia Electrónica, e Moraes, do Departamento de Química. As figuras incluídas nesta tese resultam do trabalho cuidado do Sr. Ferreira, a quem agradeço.

Finalmente, o meu reconhecimento às seguintes instituições pelo seu contributo financeiro:

Universidade de Aveiro

Instituto Nacional de Investigação Científica
(Projecto QA1-2687)

Scientific Affairs Division (NATO)
(RG 204.80)

Comissão Cultural Luso-Americana

Índice Geral

	Pág.
Nota Prévia	v
Lista de Símbolos	viii
1. Introdução	1
2. Discussão prévia	
2.1 Caracterização do óxido de ítrio	
2.1.1 Estrutura cristalográfica	5
2.1.2 Estrutura de defeitos do óxido de ítrio	
2.1.2.1 Resumo da informação publicada	10
2.1.2.2 Aspectos gerais da química de defeitos aplicados ao óxido de ítrio	19
2.1.2.3 Diagrama de defeitos	22
2.1.2.3.1 Dopante tetravalente	22
2.1.2.3.2 Óxido de ítrio puro	28
2.1.2.3.3 Dopante divalente	31
2.1.3 Seleccção do dopante	33
2.2 Condutividade eléctrica	37
2.3 Mobilidade de defeitos	39

3. Análise das técnicas de medição

3.1 Introdução	45
3.2 Circuito equivalente	48
3.3 Medição da fem numa célula electroquímica (em circuito aberto)	50
3.3.1 Determinação dos domínios iónico e electrolítico ..	54
3.3.2 Relação entre a fem de um sensor de um óxido electrólito sólido e a pressão parcial de oxigénio	55
3.3.3 Análise da técnica de medição da fem numa célula electroquímica	56
3.3.3.1 Reacção de eléctrodo	63
3.4 Determinação da condutividade electrónica pelo método do eléctrodo polarizante	65
3.5 Medição de condutividade em corrente alterna com ponte de impedância	68

4. Realização experimental

4.1 Preparação de pastilhas	73
4.2 Caracterização das amostras	77
4.3 Aplicação de eléctrodos	80
4.4 Dispositivo experimental	
4.4.1 Forno de atmosfera controlada	82
4.4.2 Controle de temperatura e de atmosfera no forno ..	85
4.4.3 Circuito de alimentação de gases	88
4.4.4 Medições	90

5. Resultados experimentais e discussão

5.1 Introdução	93
5.2 Medição da pressão parcial de oxigénio com sensores de zircônia estabilizada	108
5.2.1 A difusão de oxigénio em fase gasosa como passo controlador da velocidade da reacção de eléctrodo	
5.2.1.1 Difusão de oxigénio numa mistura com inerte	112
5.2.1.2 Difusão de oxigénio numa mistura gasosa incluindo CO e CO ₂	118
5.2.1.3 Difusão de oxigénio numa mistura gasosa incluindo CO, CO ₂ , e um inerte	120
5.2.2 Análise do comportamento de sensores de zircônia na medição da actividade química do oxigénio	121
5.2.3 Conclusões sobre o comportamento de sensores de zircônia	135
5.3 Propriedades electroquímicas no sistema Y ₂ O ₃ -CeO ₂	
5.3.1 Resultados experimentais	136
5.3.1.1 Medições de fem em células electroquímicas	136
5.3.1.2 Medições de condutividade em corrente alterna ..	146
5.3.1.3 Medições de condutividade electrónica pelo método do eléctrodo polarizante	151
5.3.2 Análise das propriedades do óxido de itrio dopado com óxido de cério	160
5.3.2.1 Condutividade iónica	164
5.3.2.2 Mobilidade dos defeitos intersticiais de oxigénio no óxido de itrio	169
5.3.2.3 Condutividade electrónica	178
5.3.2.4 Comentários finais	191

5.3.3 Análise comparativa das propriedades da ítria dopada com cêria, com as de óxidos electrolitos sólidos	193
5.3.4 Conclusões	195
5.4 Sugestões para trabalho futuro	196
Apêndice A	
Diagrama de defeitos do óxido de ítrio em função da pressão de vapor de água	199
Apêndice B	
Cálculos relacionados com a construção dos diagramas de defeitos	216
Apêndice C	
Valores e método de cálculo utilizados na construção das Fig.s 5.7 e 5.9	221
Apêndice D	
Análise do processo de adsorção-desadsorção do oxigénio, em atmosferas envolvendo CO e CO ₂	223
Apêndice E	
Listagem de resultados experimentais	230
Bibliografia	250

Nota Prêvia

Nos últimos anos tem-se assistido a uma tendência crescente no sentido da utilização das unidades correspondentes ao chamado Sistema Internacional (SI). Contudo, o uso tradicional de outras unidades não pertencentes a este sistema, torna a análise da informação apresentada em unidades SI menos expedita. No presente trabalho optou-se como princípio pela utilização sistemática das unidades SI, eventualmente de múltiplos ou submúltiplos destas, mas tendo em vista a conservação da facilidade de leitura, em alguns casos recorrer-se-à ao emprego de uma unidade de uso tradicional simultâneamente com a unidade SI correspondente.

A apresentação de valores de pressão é particularmente sensível a este aspecto, sendo corrente a utilização de unidades diferentes em função do tema e ordem de grandeza dos valores em questão. Em relação à caracterização de propriedades de electrólitos sólidos e condutores mistos em função da pressão parcial de oxigênio, a unidade de uso tradicional é a atmosfera, que difere cinco ordens de grandeza da unidade SI correspondente ($1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$). A selecção da unidade SI de pressão tem consequências para o presente trabalho, que justificam alguns comentários.

A análise dos resultados experimentais envolveu o tratamento de processos de transporte por difusão em fase gasosa,

recorrendo-se para o efeito à utilização da actividade química, quantidade adimensional relativamente à qual o potencial químico duma espécie exhibe uma dependência idêntica à verificada em relação à pressão, no caso dos gases perfeitos. Tomando como base a definição de actividade, torna-se possível utilizar dois valores numéricos distintos (um relativo à actividade, outro relativo à pressão expressa em Pa) para caracterizar a mesma composição atmosférica^(*). Entendeu-se útil evitar este tipo de situação, que resultaria inevitável atendendo ao modo como se apresentara a discussão sobre estrutura de defeitos. Neste sentido, sempre que se tornou necessário concretizar o valor duma actividade, utilizou-se em sua substituição o valor de pressão correspondente a essa mesma actividade, exibido por um gás perfeito.

Em relação às restantes unidades, não se justificam comentários especiais. As condutividades eléctricas, por vezes expressas em $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, encontram-se apresentadas na unidade SI correspondente, sendo a respectiva conversão simples ($1 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1} = 100 \text{ ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$). As unidades utilizadas na apresentação de valores de energia, resultantes essencialmente de determinações de energias de activação em representações tipo Arrhenius, encontram-se expressas em duas unidades diferentes, uma tradicional e um múltiplo da unidade SI.

Na selecção dos símbolos a utilizar na identificação das diversas grandezas, e no modo de apresentação de expressões,

* Veja-se por exemplo a referência [35] da bibliografia.

respeitaram-se no essencial as recomendações da IUPAC e UIP*. Relativamente à simbologia, promoveram-se algumas adaptações, nomeadamente quando o símbolo proposto resulta da simples condensação da palavra inglesa utilizada para designar a grandeza (por exemplo, EMF para electromotive force). Para facilitar a rápida identificação do significado dos símbolos utilizados no presente trabalho, procedeu-se à respectiva listagem na sequência desta nota prévia.

* Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units (1979), e Document U.I.P. 20 (1978), reproduzidos parcialmente na referência [107] da bibliografia.

Lista de Símbolos

Esta lista não inclui as designações para defeitos, onde foi adoptada a simbologia de Kroger-Vink*, nem alguns símbolos sem significado especial, utilizados somente para simplificar apresentação de algumas expressões.

a_i - actividade química (relativa) da espécie i .

a_0 - parâmetro da célula unitária.

A - razão entre o valor da condutividade electrónica por electrões na banda de condução, extrapolada para uma pressão unitária, e o valor da condutividade iónica na região extrínseca.

B - definição idêntica a A , mas relativa à condutividade electrónica por buracos na banda de valência.

c - densidade molar duma mistura gasosa.

C_i - concentração de locais activos de adsorção ocupados pela espécie i .

D - coeficiente de difusão.

e - valor absoluto da carga eléctrica de um electrão.

E_a - energia de activação.

f - frequência de salto.

F - constante de Faraday.

ΔG - variação de energia livre, associada a uma reacção.

H - entalpia.

* Ver para o efeito a referência [26] da bibliografia.

- I_i - intensidade de corrente eléctrica associada à espécie i .
- J_i - fluxo molar da espécie i .
- k - constante de Boltzman.
- k_i - constante de velocidade da reacção directa associada à reacção i .
- k_i' - constante de velocidade da reacção inversa associada à reacção i .
- K_i - constante de equilíbrio termodinâmico relativa à reacção i .
- K - grau Kelvin.
- L - distância, espessura.
- l - local activo de adsorção à superfície.
- m - fracção mássica.
- N - número de defeitos numa mesma espécie; fluxo molar numa espécie gasosa, relativo a uma velocidade molar média.
- P - probabilidade de um acontecimento.
- P_i - pressão parcial da espécie i .
- R - constante dos gases perfeitos.
- R_i - resistência associada ao deslocamento da espécie i .
- S - área numa secção recta.
- t_i - número de transferência relativo à espécie i .
- T - temperatura absoluta.
- u_i - mobilidade eléctrica da espécie i .
- v_i - mobilidade absoluta da espécie i .
- V - diferença de potencial eléctrico.
- x_i - fracção molar da espécie i .
- X_i - espécie química X num local activo de adsorção.
- X_g - espécie química X em fase gasosa (na ausência desta designação, entende-se que a espécie química X se encontra no estado correspondente às condições de pressão e temperatura normais).

z_i - número de cargas eléctricas elementares do ião i .

θ_i - fracção de locais activos de adsorção ocupados pela espécie i .

μ_i - potencial químico da espécie i .

$\bar{\mu}_i$ - potencial electroquímico da espécie i .

ρ - densidade mássica duma mistura gasosa.

σ_e - condutividade eléctrica associada ao deslocamento dos defeitos electrónicos.

σ_n - condutividade eléctrica associada a um mecanismo de salto de pequenos polarões.

σ_i - condutividade eléctrica associada ao deslocamento dos defeitos iónicos.

σ_n - condutividade eléctrica por electrões.

σ_o - condutividade eléctrica por defeitos da subrede aniónica.

σ_p - condutividade eléctrica por buracos.

σ_t - condutividade eléctrica total dum material.

ϕ - potencial eléctrico.

c.u. - célula unitária.

ES - electrólito sólido.

fem - força electromotriz.

f.p.e. - factor pré-exponencial obtido a partir duma representação tipo Arrhenius.

ZEI - zircónia estabilizada com ítria.

1. Introdução

Nas últimas décadas verificou-se um esforço acentuado tendo em vista o desenvolvimento de materiais destinados ao fabrico de sensores para a medição da pressão parcial de oxigénio, ao fabrico de electrolizadores e pilhas de combustível para altas temperaturas, e à utilização em células electroquímicas para a medição de propriedades termodinâmicas em sistemas envolvendo o equilíbrio com o oxigénio gasoso. Este interesse centrou-se em duas categorias de materiais normalmente designadas por electrolitos sólidos e condutores mistos. No primeiro grupo incluem-se óxidos com condutividade iónica significativamente superior à electrónica, enquanto no segundo grupo se incluem os materiais para os quais os valores destas grandezas se aproximam. A fronteira entre materiais pertencentes a estas categorias é por vezes de definição difícil já que em muitos casos alterando as condições ambiente (temperatura e pressão parcial de oxigénio), altera-se a importância relativa dos valores destas grandezas.

Dos óxidos electrolitos sólidos utilizados nas aplicações antes referidas, o grupo das zircónias estabilizadas ocupa posição de relevo, com destaque para as zircónias estabilizadas com óxido de ítrio e com óxido de cálcio. Estes materiais possuem uma estrutura tipo fluorite, estável num vasto domínio de temperaturas. Em termos de propriedades electroquímicas,

factor de selecção para as aplicações em vista, exibem elevadas condutividades iónicas (cerca de $10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ a 1000°C) e um vasto domínio electrolítico (mais de vinte ordens de grandeza de pressão de oxigénio à temperatura de trabalho) [1], como consequência da sua reduzida condutividade electrónica. Com o tipo de estrutura das zircónias estabilizadas e propriedades semelhantes, são também conhecidas uma diversidade de soluções sólidas baseadas nos óxidos de háfnio, cério, e tório. Já em 1970 Etsell e Flengas [1] reuniam informação contida em cerca de 700 publicações dedicadas a estes materiais, verificando-se desde então um interesse continuado pelo estudo de novos sistemas com propriedades competitivas relativamente aos conhecidos. A importância das zircónias estabilizadas no conjunto dos electrólitos sólidos justificará o recurso frequente às suas características como termo de comparação.

A condutividade iónica dum material depende estreitamente da respectiva concentração de defeitos iónicos e mobilidade dos mesmos na estrutura. Por este motivo, a selecção de eventuais candidatos deve basear-se numa análise cuidada das respectivas características estruturais, envolvendo a facilidade de formação e migração de defeitos. Além das características referidas, pretende-se que o material seleccionado possua grande estabilidade química a temperatura elevada e ainda resistência mecânica adequada às aplicações em vista.

No presente trabalho optou-se pelo estudo das propriedades electroquímicas do óxido de ítrio. Este óxido pertence a um grupo relativamente grande de sesquióxidos com a estrutura cúbica tipo-C, próxima da fluorite, com potencialidades

especiais no que respeita à facilidade de formação de defeitos na subrede aniônica. Na realidade, a estrutura cúbica tipo-C possui grandes posições intersticiais, alinhadas segundo direcções bem definidas, susceptíveis de serem ocupadas por iões de oxigénio. A existência de canais entre posições intersticiais permite igualmente admitir uma elevada mobilidade dos defeitos intersticiais de oxigénio nesta estrutura. Neste sentido o óxido de itrio é substancialmente diferente dos óxidos electrolitos sólidos conhecidos, onde o transporte de carga eléctrica se faz normalmente pelo deslocamento de lacunas na subrede aniônica (caso das zircónias estabilizadas e restantes electrolitos sólidos com estrutura tipo fluorite).

A generalidade dos óxidos puros possui baixas concentrações de defeitos iónicos, sendo como tal difícil encontrar bons condutores iónicos nestas condições. Com o objectivo de promover a criação de elevadas concentrações deste tipo de defeitos recorre-se normalmente à formação de soluções sólidas, envolvendo óxidos com catiões com valências distintas. (exceptua-se o caso das zircónias estabilizadas em que o nível de dopante é imposto também pela necessidade de estabilizar a estrutura tipo fluorite a baixas temperaturas). Neste sentido, a selecção do dopante deve ter por base uma análise detalhada da química de defeitos do material em estudo, envolvendo a avaliação dos efeitos obtidos com diferentes tipos e níveis de dopante, temperatura e pressão parcial de oxigénio. Desta análise, aplicada ao óxido de itrio, resultou a selecção do dióxido de cério (CeO_2) como dopante, admitindo que o catião deste óxido ocuparia posições substitucionais na rede relativamente ao itrio, originando a formação de defeitos

intersticiais de oxigénio para conservar a electroneutralidade do material.

A caracterização das propriedades electroquímicas no sistema escolhido envolveu o recurso a um conjunto diversificado de condições experimentais no que respeita à temperatura e pressão parcial do oxigénio. Dificuldades surgidas com a medição desta última grandeza com sensores de zircónia estabilizada com ítria exigiram uma avaliação detalhada dos limites de validade deste procedimento. No centro desta questão encontra-se a cinética do processo de eléctrodo. A atenção que lhe foi dedicada justificou-se pelas suas implicações na análise dos resultados experimentais, mas também porque o seu entendimento se revela indispensável para a compreensão e ultrapassagem de um conjunto de limitações ao desenvolvimento de diversas aplicações de óxidos electrolitos sólidos.

2. Discussão prévia

2.1 Caracterização do óxido de ítrio

2.1.1 Estrutura cristalográfica

A estrutura do óxido de ítrio é a estrutura cúbica tipo-C, característica dos sesquióxidos de terras raras [2]. Esta estrutura pode ser encarada como derivada da fluorite, com posições de rede ligeiramente deslocadas. Relativamente à estrutura tipo fluorite verifica-se ainda a ausência de um quarto dos anões das respectivas posições de rede. Em termos de estrutura ideal não distorcida, os anões ocupam seis de oito vértices de cubos. Em um quarto destes cubos, as posições intersticiais (vértices não preenchidos), encontram-se alinhadas segundo uma das suas diagonais. Metade destes cubos possuem catiões no seu centro (Fig. 2.1 e 2.2). A célula unitária do óxido de ítrio é constituída por 32 catiões e 48 anões.

A existência de posições intersticiais de grandes dimensões permite prever uma reduzida energia de formação de defeitos tipo Frenkel, contrariamente ao que se verifica em muitas estruturas compactas de óxidos. A existência de uma malha contínua de posições intersticiais susceptíveis de serem ocupadas pelos anões permite ainda prever uma reduzida energia de migração de defeitos. De facto, a comparação das energias de activação da

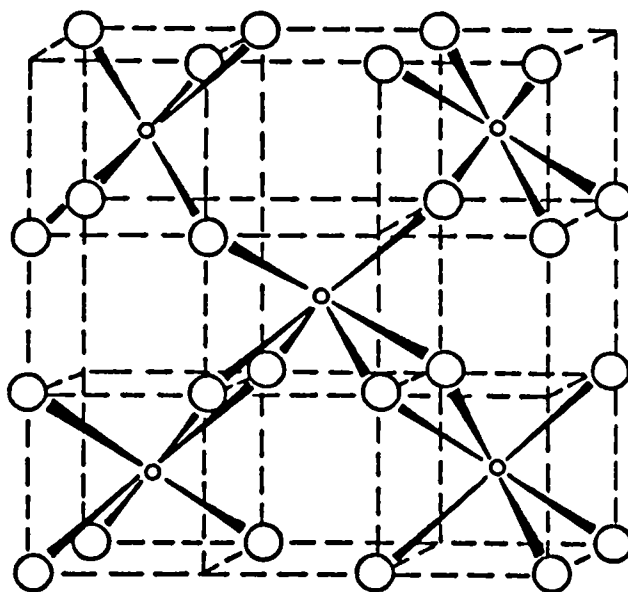


Fig. 2.1 - Representação esquemática da localização dos íons de oxigênio (círculos grandes) e ítrio (círculos pequenos), na estrutura ideal não distorcida do óxido de ítrio, evidenciando a existência de posições intersticiais de dimensão idêntica à das posições normais de rede.

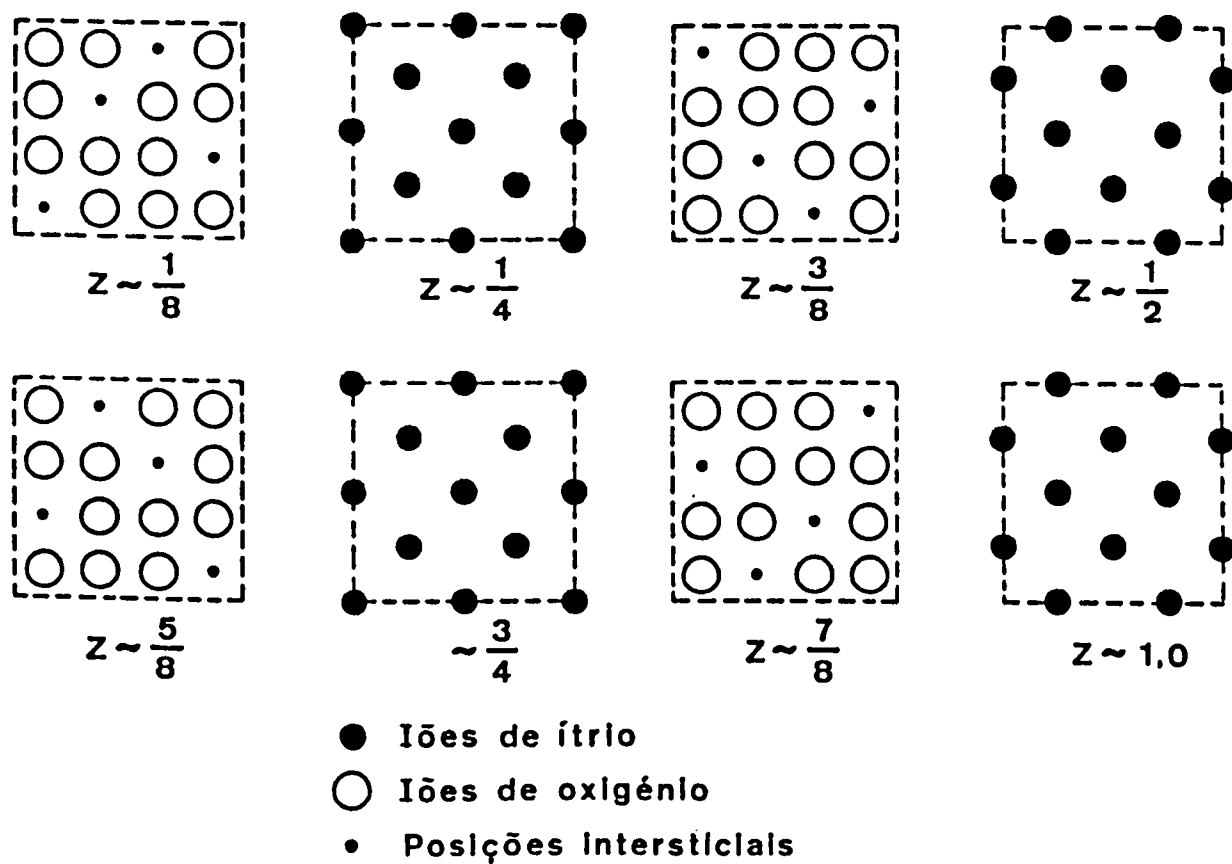


Fig. 2.2 - Representação esquemática da disposição em camadas sucessivas ao longo do eixo dos z dos catiões, aniões, e posições intersticiais, na estrutura ideal não distorcida do óxido de ítrio.

difusão do oxigénio no óxido de ítrio com diversos óxidos revela que este valor se encontra ao nível do verificado para o óxido de zircónio estabilizado com o óxido de cálcio (Tab. 1.1), e bastante abaixo do verificado para os restantes óxidos. Esta observação merece alguns comentários.

No óxido de ítrio a difusão do oxigénio ocorrerá normalmente através do deslocamento de iões de oxigénio ao longo das posições intersticiais segundo uma direcção tipo $\langle 110 \rangle$. Estas posições intersticiais têm uma dimensão quase igual à das posições normais de rede e, como se referiu, a formação de defeitos deverá ser um processo energeticamente pouco exigente. No caso da zircónia estabilizada com óxido de cálcio a difusão do oxigénio corresponderá ao deslocamento de lacunas de oxigénio no interior da rede ao longo de direcções tipo $\langle 100 \rangle$. A existência destas lacunas em elevada concentração resulta da introdução do dopante na estrutura da zircónia. Em ambos os casos, as energias de activação de difusão devem respeitar exclusivamente ao processo de migração na rede. A proximidade destas energias sugere pois a existência de alguma relação entre os dois tipos de processos embora nos termos descritos a migração de oxigénio num e noutro caso se processe segundo direcções distintas. A semelhança de energias de activação poderá ser explicada admitindo a movimentação simultânea de um ião de oxigénio de uma posição normal de rede para uma posição intersticial, e de um ião em posição intersticial para a posição de rede entretanto livre [5]. A geometria destes dois passos é idêntica à verificada no deslocamento de lacunas de oxigénio na rede da fluorite. Em qualquer dos casos os deslocamentos processar-se-iam segundo direcções tipo $\langle 110 \rangle$. Nestas condições

TABELA 1.1

Energia de activação para a difusão do oxigênio em óxidos

Sistema	Energia de activação kcal/mole (kJ/mole)	Referência
Y_2O_3	46 (191)	[4]
Al_2O_3	152 (637)	de [3]
Fe_2O_3	146 (612)	de [3]
Cr_2O_3	101 (423)	de [3]
$Ca_{0.16}Zr_{0.84}O_{1.84}$	30 (126)	de [1]

ficaria justificada a semelhança de energias de activação de difusão, embora seja reduzida a probabilidade de ocorrência simultânea dos dois passos referidos.

A diferença acentuada entre as energias de activação de difusão do oxigénio nos dois casos referidos e a verificada nos restantes, deve-se ao carácter compacto das estruturas do segundo grupo de óxidos onde predomina a ausência de defeitos nas sub-redes aniónicas que permitam um progresso fácil do processo de difusão. Nestas circunstâncias o deslocamento do oxigénio na rede implicará a deformação desta e a formação de lacunas aniónicas, tornando-se como tal um processo energeticamente mais exigente. A energia de activação de difusão corresponderá à soma de dois termos, um correspondente à entalpia de formação de defeitos e o outro à entalpia associada ao processo de migração propriamente dito [6].

2.1.2 Estrutura de defeitos do óxido de ítrio

2.1.2.1 Análise da informação publicada

O estudo da estrutura de defeitos de um material tem por objectivo conhecer a natureza dos seus defeitos iónicos e electrónicos, incluindo as relações entre as suas concentrações, e as respectivas dependências de variáveis como a composição, temperatura, e pressão parcial de oxigénio. A condutividade eléctrica dum óxido resulta da existência de defeitos que se deslocam sob a acção de um campo eléctrico. Neste sentido, o estudo da dependência da condutividade eléctrica relativamente às variáveis já referidas permite obter informações de grande

interesse sobre a estrutura de defeitos, embora não permita tirar conclusões inequívocas. Contudo, quando este estudo é complementado por outros, como a medição de coeficientes de difusão das espécies constituintes do óxido, densidades e características cristalográficas, ou análise de desvios estequiométricos por termogravimetria, torna-se possível obter uma imagem bastante completa sobre a estrutura de defeitos.

Os estudos inicialmente realizados sobre a estrutura de defeitos do óxido de ítrio revelaram algumas divergências na identificação dos defeitos dominantes neste material puro, reflectindo a importância excessiva dedicada aos resultados de medições de condutividade eléctrica em detrimento doutras informações disponíveis a partir de diferentes técnicas experimentais. Referem-se em seguida, de modo resumido, as principais conclusões apresentadas por vários autores que estudaram este problema.

Tallan e Vest [7] estudaram a condutividade eléctrica do óxido de ítrio puro entre 1200 e 1600°C, em função da pressão parcial de oxigénio. O objectivo desse estudo foi a identificação dos defeitos dominantes presentes, e dependência da respectiva concentração em relação à temperatura e pressão de oxigénio. Para a gama de temperaturas considerada, na região das altas pressões de oxigénio ($>10^{-1}$ Pa), a condutividade dominante foi identificada como tipo-p, sendo a contribuição da condutividade iónica inferior a 1% do total. Para baixas pressões de oxigénio a condutividade dominante foi identificada como tipo-n. O estudo da dependência da condutividade em relação à pressão parcial de oxigénio permitiu concluir que na zona das

altas pressões de oxigénio, a condutividade tipo-p é proporcional à potência $3/16$ da pressão de oxigénio. Este facto foi interpretado admitindo que as lacunas de ítrio são os defeitos iónicos dominantes no óxido de ítrio puro, nesta gama de pressões de oxigénio e temperatura.

As conclusões de Tallan e Vest têm sido questionadas de diferente modo. Kofstad [6], analisando os resultados experimentais destes autores, sugere a presença de catiões como impurezas, e admite que as condições ambiente seleccionadas correspondem à região extrínseca (onde a concentração dos defeitos iónicos dominantes é determinada pela concentração de catiões como impurezas). Nestas condições, a existência duma pequena fracção de condutividade iónica na condutividade total medida, poderia originar as relações identificadas por Tallan e Vest (Fig. 2.3). Neste caso, as condutividades tipo n e p deveriam antes ser proporcionais às potências $-1/4$ e $1/4$ da pressão parcial de oxigénio. As objecções de Kofstad relativamente à interpretação de Tallan e Vest parecem adequadas, e são coerentes com resultados de trabalhos posteriores ao destes autores. Note-se contudo que este mesmo tipo de situação poderia ser observado na ausência de qualquer tipo de impureza, correspondendo ao comportamento intrínseco do óxido de ítrio. Este facto será abordado em maior detalhe na apresentação dos diagramas de defeitos relativos ao óxido de ítrio.

Subbarao (E.C.) et al. [8] abordaram a estrutura de defeitos do óxido de ítrio num estudo sobre propriedades de soluções sólidas no sistema tória-ítria , envolvendo a estrutura tipo

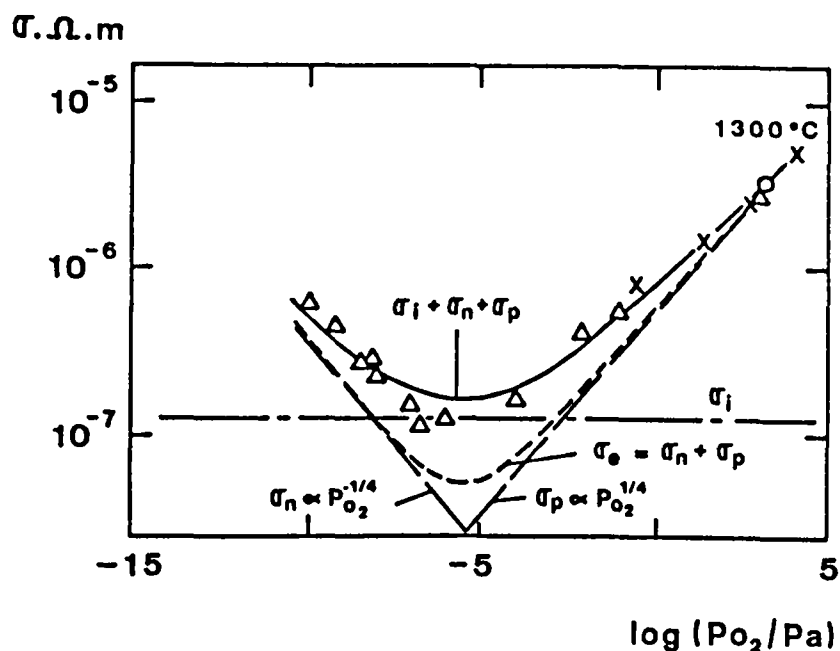


Fig. 2.3 - Interpretação de Kofstad [6] para os resultados experimentais de Tallan e Vest [7]. Tal como se evidencia na figura, a condutividade total corresponderia à soma das contribuições das condutividades electrónica e iónica, sendo a última não negligenciável relativamente à primeira. A concentração de defeitos iónicos seria determinada pelo nível de impurezas.

fluorite e cúbica tipo-C. Relativamente a este último caso, partindo dos parâmetros de rede determinados experimentalmente para as diversas composições das soluções sólidas, e atendendo à constituição da célula unitária, verificaram que a dependência da densidade teórica em relação às concentrações de defeitos dominantes (oxigénios intersticiais ou lacunas de ítrio) deveria ser distinta. No primeiro caso deveria verificar-se um aumento de iões de oxigénio em posição intersticial, na proporção de um por cada dois iões de tório em posição substitucional. No segundo deveria verificar-se uma redução no número de posições de rede ocupadas por catiões, formando-se uma lacuna de ítrio por cada três iões de tório em posição substitucional. Baseados na comparação dos valores teóricos de densidade estimados deste modo, com determinações experimentais de densidade de soluções sólidas contendo 5% de óxido de tório, estes autores admitiram que o tório ocuparia posições substitucionais relativamente ao ítrio. A manutenção da electroneutralidade do material seria conseguida com a formação de defeitos intersticiais de oxigénio. Anderson [9] confirmou esta conclusão para este sistema. Além disto, verificou que o óxido de ítrio dopado com 10% de óxido de tório evidenciava uma condutividade eléctrica quase independente da pressão parcial de oxigénio (entre ar e condições redutoras mal definidas), facto normalmente atribuído a uma condutividade predominantemente iónica, onde a concentração de defeitos transportadores de carga é fixa pela composição. Analisando de modo idêntico a condutividade duma solução sólida contendo 1% de zircónia, Anderson verificou uma redução acentuada do valor desta grandeza com a introdução do dopante, em medições feitas em ar. Este facto pode-se explicar admitindo que o óxido de ítrio é um condutor misto, predominando a condutividade tipo-p

em ar, e obtendo-se com a introdução do dopante a criação dum domínio iónico abrangendo a pressão ambiente. Esta análise será desenvolvida numa das próximas secções.

Bratton [10] comparando igualmente densidades experimentais para composições do sistema ítria-zircónia com os valores estimados para os diferentes modelos de química de defeitos já referidos, concluiu que os defeitos dominantes na região de solução sólida com estrutura cúbica tipo-C, são os oxigénios intersticiais. Os resultados destes últimos autores encontram-se também de acordo com os de Bevan et al. [11] e Barker e Wilson [12]. Bevan et al., do estudo da estrutura cristalográfica de diversas composições do sistema ítria-céria, em particular da análise do espectro de difracção de Raios-X, e da relação entre o parâmetro de rede da célula unitária e a composição, concluíram pela formação de defeitos intersticiais de oxigénio provavelmente distribuídos de modo aleatório pelas posições disponíveis da rede. Esta conclusão baseou-se na verificação da existência de uma relação linear entre o parâmetro de rede e a composição, indicando a presença duma distribuição aleatória de catões nas posições da sub-rede catiónica. Esta distribuição resultaria na existência dum raio catiónico médio, determinado pela composição do material, sendo o parâmetro de rede directamente proporcional a este valor. Os segundos confirmaram esta conclusão a partir da determinação de densidades do modo anteriormente referido.

Subba Rao et al. [13,14] estudaram a condutividade eléctrica do óxido de ítrio a baixas temperaturas (até 650°C), e por analogia com o proposto para o sesquióxido de hólmio, admitiram

a formação de lacunas de catiões como defeitos iónicos dominantes. Contudo, as medições que serviram de base à análise da química de defeitos do sesquióxido de hólmio referem-se a uma gama de pressões de oxigénio muito estreita (de $2,7 \cdot 10^2$ a $1,33 \cdot 10^4$ Pa), não sendo possível concluir a partir da informação prestada pelos autores se o contributo da condutividade iónica para a condutividade global terá sido perfeitamente avaliado. Nestas condições, as objecções já referidas de Kofstad à análise de Tallan e Vest poderão aplicar-se de igual modo ao presente caso. Na medida em que a condutividade total incluía uma fracção de condutividade iónica não deduzida, as conclusões relativamente à química de defeitos podem ser afectadas. Independentemente desta observação, o facto de as medições destes autores terem sido realizadas a baixa temperatura pode ter como consequência que os defeitos iónicos dominantes nestas circunstâncias sejam distintos dos encontrados a alta temperatura. Assim, as conclusões de Subba Rao et al. poderão ser compatíveis com os comentários de Kofstad, relativos a resultados obtidos a temperaturas superiores.

Volchenkova e Zubankova [15] estudaram a condutividade eléctrica do óxido de ítrio puro entre 950 e 1300°C para pressões de oxigénio entre 10^2 e 10^{-14} Pa, tendo concluído que a dependência das condutividades n e p relativamente à pressão parcial de oxigénio pode ser descrita pelas potências $-1/4$ e $+1/4$, respectivamente. Para valores intermédios de pressão de oxigénio, verificaram que a condutividade é independente desta admitindo como tal tratar-se duma zona de condutividade predominantemente iónica. Deste conjunto de informações concluíram que nesta gama de pressões e temperaturas os defeitos iónicos

dominantes no óxido de ítrio são os oxigénios intersticiais. Em trabalho posterior relativo ao sistema ítria-háfnia (até cerca de 1% molar de háfnia) [16], explorando condições ambiente idênticas, estes autores verificaram um alargamento do domínio iónico com o aumento do nível de dopante bem como um aumento da condutividade iónica proporcional à concentração de dopante. A densidade dos espécimes atingiu 97% da densidade teórica (calculada a partir dos parâmetros de rede). Deste conjunto de resultados, concluíram que o háfnio ocupa posições substitucionais relativamente ao ítrio, originando a formação de defeitos intersticiais de oxigénio no sentido de preservar a electroneutralidade do material.

Recentemente Norby e Kofstad [17-20] analisaram em detalhe a química de defeitos do óxido de ítrio, prestando particular atenção a dois aspectos: o efeito de pequenos níveis de impurezas com valências distintas do ítrio, e o efeito da pressão de vapor de água em fase gasosa. Com este fim, estudaram a condutividade eléctrica do óxido de ítrio entre 700 e 1500°C em função da pressão parcial de oxigénio (de 10^{-14} a 10^0 Pa) em atmosferas saturadas a 12°C e secas. As principais conclusões de Norby e Kofstad podem ser resumidas do seguinte modo: 1. os defeitos de oxigénio são os defeitos intrínsecos mais importantes no óxido de ítrio e à pressão atmosférica os defeitos da subrede aniônica dominantes são os oxigénios intersticiais; 2. o óxido de ítrio é um condutor predominantemente tipo-p a pressões próximas da ambiente; 3. o hidrogénio dissolve-se na ítria sob a forma de protões afectando significativamente a estrutura de defeitos e a condutividade. Este efeito será discutido em maior detalhe no Apêndice A.

Dos trabalhos referidos, a análise da química de defeitos do óxido de ítrio feita por Norby e Kofstad e as observações deste último relativamente aos resultados de Tallan e Vest permitem explicar em larga medida a divergência de opiniões expressas pelos diversos autores. Na realidade, se a química de defeitos do óxido de ítrio dopado com catiões tetravalentes parece obter unanimidade de pontos de vista, os estudos realizados sobre o óxido de ítrio puro e com dopantes divalentes revelam a existência provável de condições experimentais não controladas (casos dos níveis de impureza e da pressão de vapor de água) bem como duma deficiente avaliação da importância da condutividade iónica nos valores de condutividade medidos.

Diversos outros autores abordaram a química de defeitos de materiais isoestruturais do óxido de ítrio, tendo concluído em todos os casos que os defeitos iónicos dominantes se encontram na subrede aniônica, dependendo a sua natureza (oxigénios intersticiais ou lacunas de oxigénio) do tipo de dopante ou impureza presente em maior concentração. Dos referidos trabalhos referem-se a título de exemplo os relativos aos óxidos de escândio [21-23] e índio [24,25].

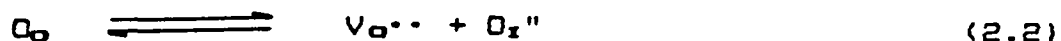
Com base nestas informações, analisar-se-á em seguida a química de defeitos do óxido de ítrio puro e dopado, incluindo alguns aspectos relacionados com as características específicas do dopante escolhido no presente trabalho.

2.1.2.2 Aspectos gerais da química de defeitos aplicados ao óxido de ítrio

Uma análise da química de defeitos do óxido de ítrio exige a formulação de hipóteses sobre a natureza dos defeitos dominantes neste material puro. Relativamente aos defeitos iónicos, partindo das informações já referidas, a hipótese mais razoável incluirá a existência de defeitos intersticiais e lacunas de oxigénio completamente ionizados. Relativamente aos defeitos electrónicos, considerar-se-ão os electrões na banda de condução e buracos na banda de valência. Utilizando a notação de Kroger-Vink [26], é possível escrever reacções quasi-químicas envolvendo os defeitos considerados e o oxigénio gasoso. O equilíbrio entre a atmosfera e o óxido pode ser representado por:



A formação de pares de defeitos tipo Frenkel, por:



Finalmente, o equilíbrio entre os electrões na banda de condução e os buracos na banda de valência, pode ser descrito como:



sendo, nos termos da notação utilizada:

O_O - ião oxigénio numa posição normal de rede

O_2 - molécula de oxigénio gasoso

$V_{O^{--}}$ - lacuna de oxigénio

O_i'' - ião de oxigénio em posição intersticial

e_v - electrão na banda de valência

e' - electrão na banda de condução

h_v - buraco na banda de valência

Os índices inferiores "0" e "I" correspondem, respectivamente, a posições normais de rede e intersticiais. Os índices superiores ",", e "." correspondem a cargas negativas e positivas associadas aos defeitos. As cargas são determinadas como a diferença entre a carga da espécie que ocupa uma posição e a carga normal correspondente a essa posição. Esta representação considera todos os defeitos e posições de rede equivalentes, não fazendo distinções com base na sua diferente localização (à superfície, no interior dos grãos, nas fronteiras de grão).

As reacções entre defeitos e os respectivos equilíbrios podem ser normalmente descritas como reacções e equilíbrios químicos em termos da lei de acção de massas. Admitindo que os referidos defeitos existem em baixas concentrações, é possível expressar os valores das constantes de equilíbrio destas reacções em termos destas mesmas concentrações. Para os casos antes referidos, teremos:

$$K_1 = P_{O_2}^{1/2} [V_{O^{--}}] n^2 \quad (2.4)$$

$$K_2 = [O_i''] [V_{O^{--}}] \quad (2.5)$$

$$K_3 = n p \quad (2.6)$$

sendo:

P_{O_2} - pressão de oxigénio em fase gasosa

n - concentração de electrões livres

p - concentração de buracos na banda de valência

$[V_{O}^{--}]$ e $[O_i^{..}]$ - concentração de lacunas de oxigénio e de oxigénios intersticiais.

Atendendo ao tratamento adoptado, a cada reacção entre defeitos poderá associar-se uma variação de energia livre ΔG , sendo a relação entre esta e a constante de equilíbrio respectiva, idêntica ao usual.

Além das relações acima indicadas é possível estabelecer uma condição adicional relacionando as concentrações dos diversos defeitos, normalmente designada por condição geral de electroneutralidade. Esta condição expressa a necessidade de conservar o material electricamente neutro, considerado no seu todo. No caso do óxido de ítrio na presença de catiões metálicos de valência distinta do ião Y^{3+} , admitindo ainda que os catiões metálicos ocupam posições substitucionais relativamente ao ítrio e que os defeitos dominantes são os já referidos, esta condição de electroneutralidade tomará a forma:

$$n + 2[O_i^{..}] + [F_M'] = p + 2[V_O^{--}] + [F_M^{..}] \quad (2.7)$$

sendo F_M' e $F_M^{..}$ os defeitos originados pelos catiões divalentes e tetravalentes presentes em maiores concentrações na solução sólida. Como é evidente a condição de electroneutralidade acima apresentada pressupõe a existência exclusiva destes dois tipos de dopantes admitindo ainda que para qualquer dos grupos existe uma espécie em concentração significativamente superior às restantes.

2.1.2.3 Diagrama de defeitos

O objectivo da construção de um diagrama de defeitos é evidenciar a importância relativa das diversas concentrações de defeitos em função da composição, temperatura, e pressão parcial de oxigénio. O ponto de partida para a sua elaboração é o conjunto de relações já apresentadas. A selecção de condições a tratar depende necessariamente do objectivo em vista. No presente caso, com base nas considerações feitas sobre as características estruturais do óxido de ítrio, pretende-se avaliar em particular o efeito da introdução dum catião tetravalente como dopante, pelo que se considerará inicialmente este caso. O diagrama relativo ao óxido de ítrio puro será tratado na sequência deste.

2.1.2.3.1 Dopante tetravalente

Admitindo que o catião dopante presente em concentração dominante no óxido de ítrio é um catião tetravalente, a condição de electroneutralidade atrás referida pode ser simplificada para:

$$n + 2[O_i''] = p + 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [F_M^{\bullet}] \quad (2.8)$$

Incorporando as eq.s (2.4) a (2.6) na eq. (2.8) é possível obter uma relação entre a concentração de electrões livres e a pressão de oxigénio, englobando os parâmetros constantes. Esta relação pode ser apresentada sob a forma de uma equação do segundo grau do tipo

$$a.x^2 + b.x + c = 0 \quad (2.9)$$

correspondendo x à potência $1/2$ da pressão parcial de oxigênio e sendo

$$a = 2.n^4.K_2.K_1 \quad (2.10)$$

$$b = n^3 - n^2.[F_H^*] - K_3.n \quad (2.11)$$

$$c = - 2.K_1. \quad (2.12)$$

Partindo das relações (2.9) a (2.12) e recorrendo novamente às eq.s (2.4) a (2.6), com base em valores atribuídos aos diversos parâmetros envolvidos, é possível calcular os valores das diversas concentrações de defeitos em função da pressão parcial de oxigênio (a temperatura constante e para um determinado nível de dopante). Nas Fig.s 2.4 e 2.5 encontram-se representados graficamente, sob a forma de diagrama de defeitos, os resultados obtidos para concentrações de dopante de 1% e 10%.

Os valores das constantes de equilíbrio utilizados para estes cálculos foram estimados de modo aproximado na base dos resultados experimentais de Volchenkova e Zubankova [16] admitindo que as mobilidades dos electrões na banda de condução e buracos na banda de valência são cerca de três e duas ordens de grandeza superiores à mobilidade dos oxigénios intersticiais [27]. Note-se contudo que este ponto de partida deve ser entendido somente como aproximado. Além de serem desconhecidas as relações exactas entre as mobilidades dos diversos tipos de defeitos envolvidos, as concentrações de dopante utilizadas por Volchenkova e Zubankova foram inferiores às utilizadas no

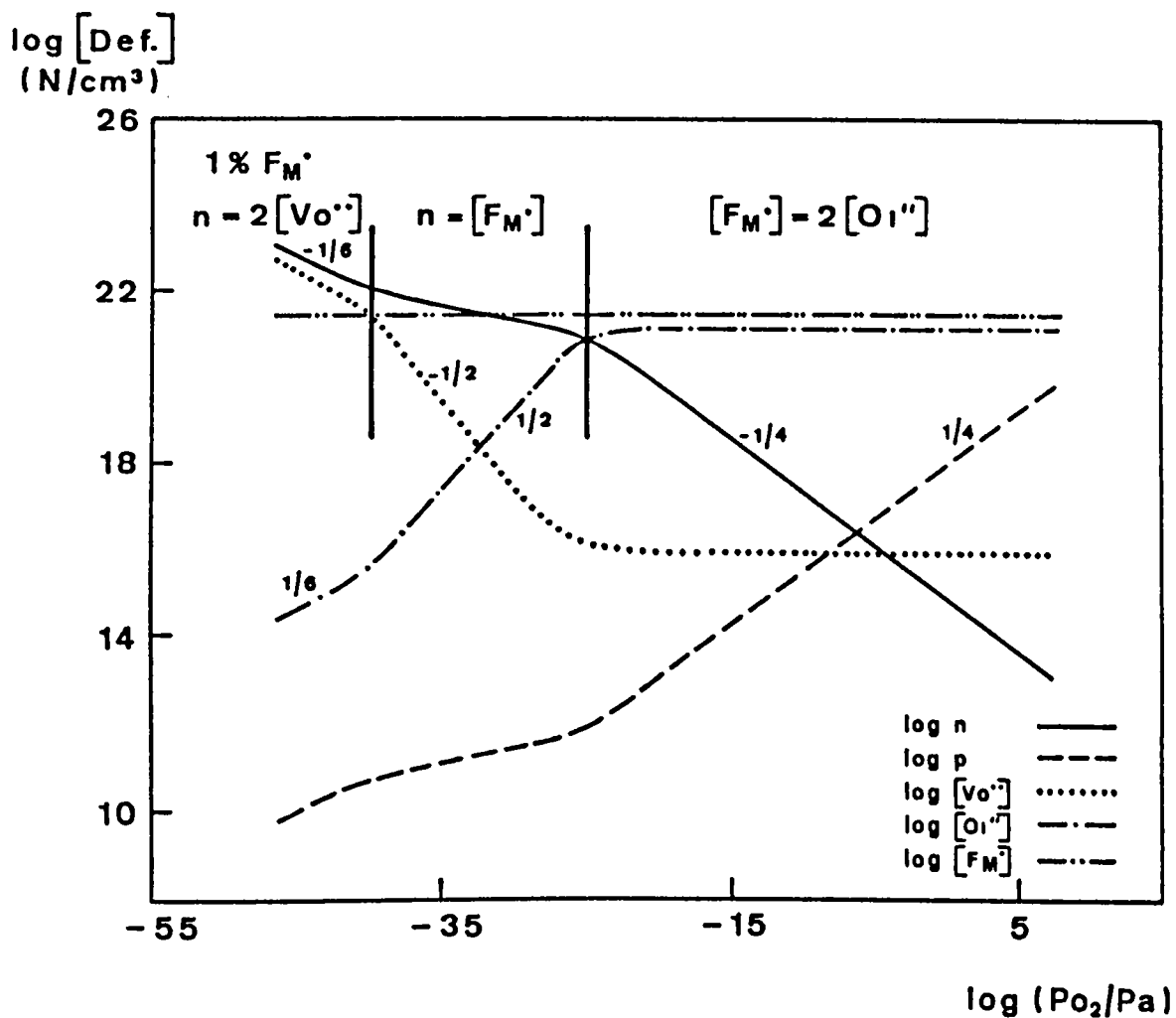


Fig. 2.4 - Diagrama de defeitos do óxido de ítrio dopado com um catião tetravalente numa proporção de 99 íões de ítrio para 1 de dopante. As espécies encontram-se designadas segundo a notação de Kroger-Vink e os valores utilizados como base de cálculo encontram-se referidos no Apêndice B.

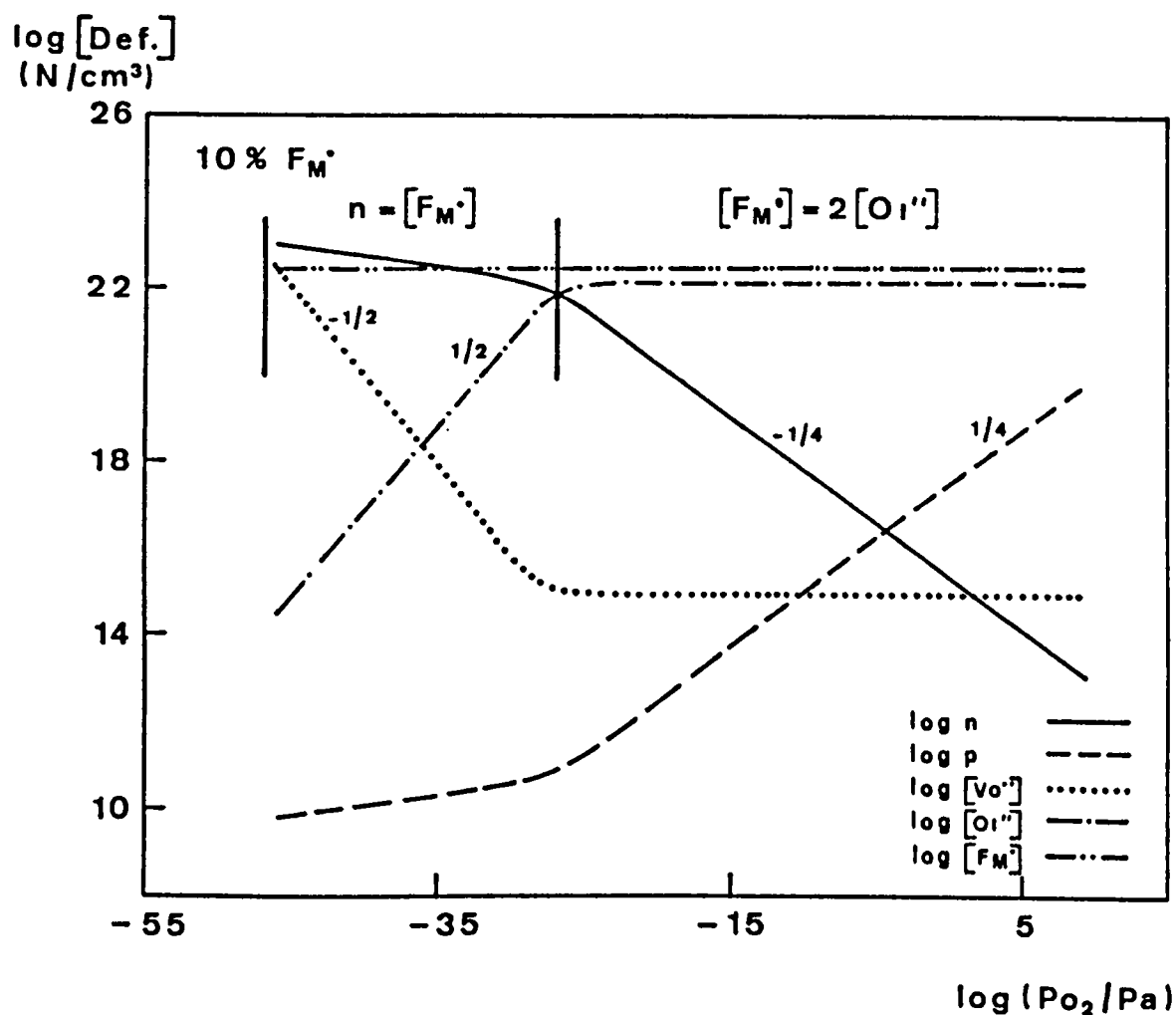


Fig. 2.5 - Diagrama de defeitos do óxido de itrio dopado com um catião tetravalente numa proporção de 90 iões de itrio para 10 de dopante. As espécies encontram-se designadas segundo a notação de Kroger-Vink e os valores utilizados como base de cálculo encontram-se referidos no Apêndice B.

presente trabalho, pelo que também fica por demonstrar a existência de proporcionalidade entre os diversos tipos de condutividade e as concentrações de defeitos que lhes estão associadas. Este aspecto será retomado mais tarde, mas desde já entende-se necessário acentuar o rigor limitado deste procedimento. Todos os valores utilizados para este fim encontram-se referidos no Apêndice B. Os valores das concentrações de dopante foram calculados com base nos parâmetros de rede do óxido de ítrio dopado com céria [11], em termos de número de catiões por unidade de volume (N/cm^3).

O modo de apresentação destas figuras justifica alguns comentários. Globalmente são identificáveis diversas regiões onde as relações entre os logaritmos das concentrações de defeitos e o logaritmo da pressão de oxigénio são lineares. Os declives destas linhas encontram-se indicados nos referidos diagramas e resultam da existência de zonas onde as concentrações de dois defeitos (um com carga positiva e outro com carga negativa) dominam os dois lados da expressão da condição de electroneutralidade, originando aquilo que vulgarmente se designa por condição simplificada de electroneutralidade. Estas condições simplificadas de electroneutralidade encontram-se igualmente indicadas nos referidos diagramas de defeitos.

Dos valores das concentrações de defeitos nas diversas regiões, e atendendo à maior mobilidade dos defeitos electrónicos, é possível concluir que o óxido de ítrio dopado com um catião tetravalente é um condutor tipo-n para valores reduzidos de pressão de oxigénio, tornando-se um condutor tipo-p

para valores próximos da pressão ambiente. Num domínio intermédio de pressões de oxigénio, é possível identificar uma região onde a concentração dos defeitos da subrede anidrica é fixa pela concentração de dopante (região extrínseca). Aumentando a concentração de dopante, verifica-se um alargamento desigual deste domínio nos sentidos das baixas e altas pressões de oxigénio. Os valores deste alargamento em função da variação da concentração de dopante podem ser estimados admitindo que na fronteira entre zonas correspondentes a distintas condições simplificadas de electroneutralidade, se verificam ambas as condições em simultâneo. Designando por P_1 e P_2 as pressões correspondentes às fronteiras inferior e superior desta região pode-se verificar que:

$$P_1 \propto [F_{M^+}]^{-2} \quad (2.13)$$

$$P_2 \propto [F_{M^+}]^4 \quad (2.14)$$

Assim, o aumento da concentração de dopante deverá saldar-se num alargamento em ambos os sentidos desta região. A principal consequência deste facto consiste na possibilidade de criar um domínio vasto onde as diferenças entre as concentrações do defeito iónico dominante e dos defeitos electrónicos sejam consideráveis. Nestas circunstâncias, com o aumento da concentração de dopante, será possível promover a formação dum domínio iónico, onde o transporte de carga se processe essencialmente através dos defeitos iónicos. Contudo, contrariamente ao que se verifica nas zircónias estabilizadas, neste caso os defeitos iónicos responsáveis pelo transporte de carga eléctrica serão os iões de oxigénio em posições

intersticiais. As relações (2.13) e (2.14) são coerentes com o alargamento do domínio iónico observado por Volchenkova e Zubankova no sistema itria-háfnia, com um acréscimo de dopante entre 0,2 e 0,7% (molar).

2.1.2.3.2 Óxido de Ítrio puro

O conhecimento existente sobre a química de defeitos do óxido de ítrio dopado permite abordar o caso do óxido puro como caso particular do primeiro. A justificação para esta atitude reside no facto de terem já sido feitas algumas estimativas para os valores das constantes de equilíbrio das reacções entre defeitos. Estes valores, estando embora sujeitos às limitações já referidas, constituem um ponto de partida mais sólido que a simples arbitragem de novos valores. Esta observação justifica-se já que naturalmente os casos envolvendo dopante deveriam ser tratados como derivados do óxido puro.

Atendendo à opção feita, pode-se estimar a evolução das concentrações das diversas espécies em função da pressão parcial de oxigénio promovendo a redução da concentração de dopante para níveis diminutos, de tal modo que desapareça a região extrínseca. Nestas circunstâncias as concentrações de defeitos corresponderão ao comportamento intrínseco do óxido. Isto é possível porque os valores das energias de formação de defeitos são característicos do material puro, não sofrendo alteração com a introdução do dopante. O diagrama de defeitos obtido deste modo encontra-se apresentado na Fig. 2.6. Neste diagrama verifica-se que o óxido de ítrio puro deverá ter uma região estequiométrica de extensão dependente da temperatura, onde

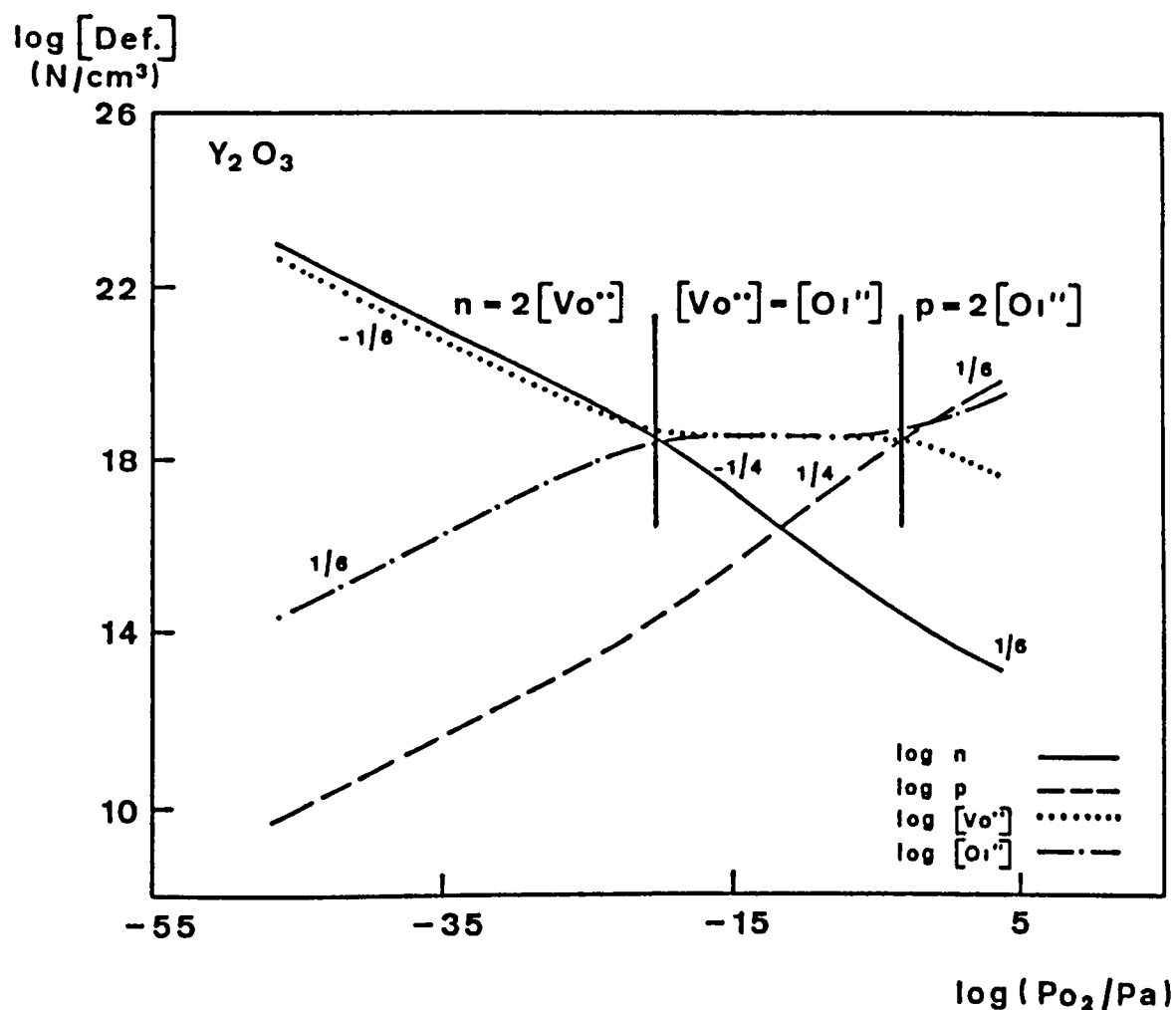


Fig. 2.6 - Diagrama de defeitos do óxido de ítrio puro. As espécies encontram-se designadas segundo a notação de Kroger-Vink e os valores utilizados como base de cálculo encontram-se referidos no Apêndice B.

predominam os defeitos de Frenkel na subrede aniônica. Esta conclusão depende exclusivamente dos valores das constantes de equilíbrio das reacções entre defeitos, estando como tal condicionada pela qualidade das estimativas anteriormente feitas para a elaboração dos restantes diagramas. Verifica-se assim que a análise anteriormente referida, feita por Kofstad aos resultados experimentais de Tallan e Vest, não exige necessariamente que se esteja na presença da região extrínseca. Nas condições sugeridas no diagrama de defeitos relativo ao óxido de ítrio puro, é provável a existência de uma componente significativa de condutividade iônica na condutividade total do material, embora esta deva corresponder a um mecanismo de transporte de carga associado ao deslocamento de lacunas de oxigénio, cuja mobilidade deverá ser superior à dos defeitos intersticiais. Retomando a análise das características do diagrama de defeitos do óxido de ítrio puro, note-se que na eventualidade da ordem de grandeza relativa das constantes de equilíbrio referentes às reacções (2.2) e (2.3) ser a oposta da referida, o resultado será a redução do domínio estequiométrico a um ponto, correspondente à igualdade entre as concentrações de lacunas de oxigénio e os oxigénios intersticiais. Aliás, atendendo à dependência normal da temperatura das constantes de equilíbrio das reacções (2.2) e (2.3), com o aumento desta verificar-se-á um aumento mais rápido das concentrações de defeitos electrónicos do que das de defeitos iónicos. Nestas condições, para todo o domínio de pressões de oxigénio, os defeitos em maior concentração serão electrónicos. Na gama de baixas pressões de oxigénio a concentração de electrões na banda de condução será superior à dos restantes defeitos. Numa gama intermédia de pressões de oxigénio, verificar-se-á a igualdade

entre as concentrações de electrões na banda de condução e de buracos na banda de valência. Finalmente, para altas pressões de oxigénio os defeitos em maior concentração serão os buracos na banda de valência.

2.1.2.3.3 Diagrama de defeitos relativo a um dopante divalente

O diagrama de defeitos relativo a um dopante divalente pode ser obtido a partir da condição de electroneutralidade:

$$n + 2[O_i''] + [F_M'] = p + 2[V_O''] \quad (2.15)$$

Procedendo de modo idêntico ao já referido pode-se obter um conjunto de relações entre as concentrações dos diversos defeitos e a pressão parcial de oxigénio. A expressão equivalente à eq. (2.9) poderá ser representada neste caso como

$$a'.x^2 + b'.x + c' = 0 \quad (2.16)$$

com

$$a' = a = 2.n^2.K_2/K_1 \quad (2.17)$$

$$b' = n^3 + n^2.[F_M'] - K_3.n \quad (2.18)$$

$$c' = c = - 2.K_1 \quad (2.19)$$

Utilizando como referência o valor de concentração de dopante de 1%, já utilizado no caso do dopante tetravalente, é possível obter o diagrama de defeitos representado na Fig. 2.7. Nesta figura incluem-se igualmente os declives das linhas

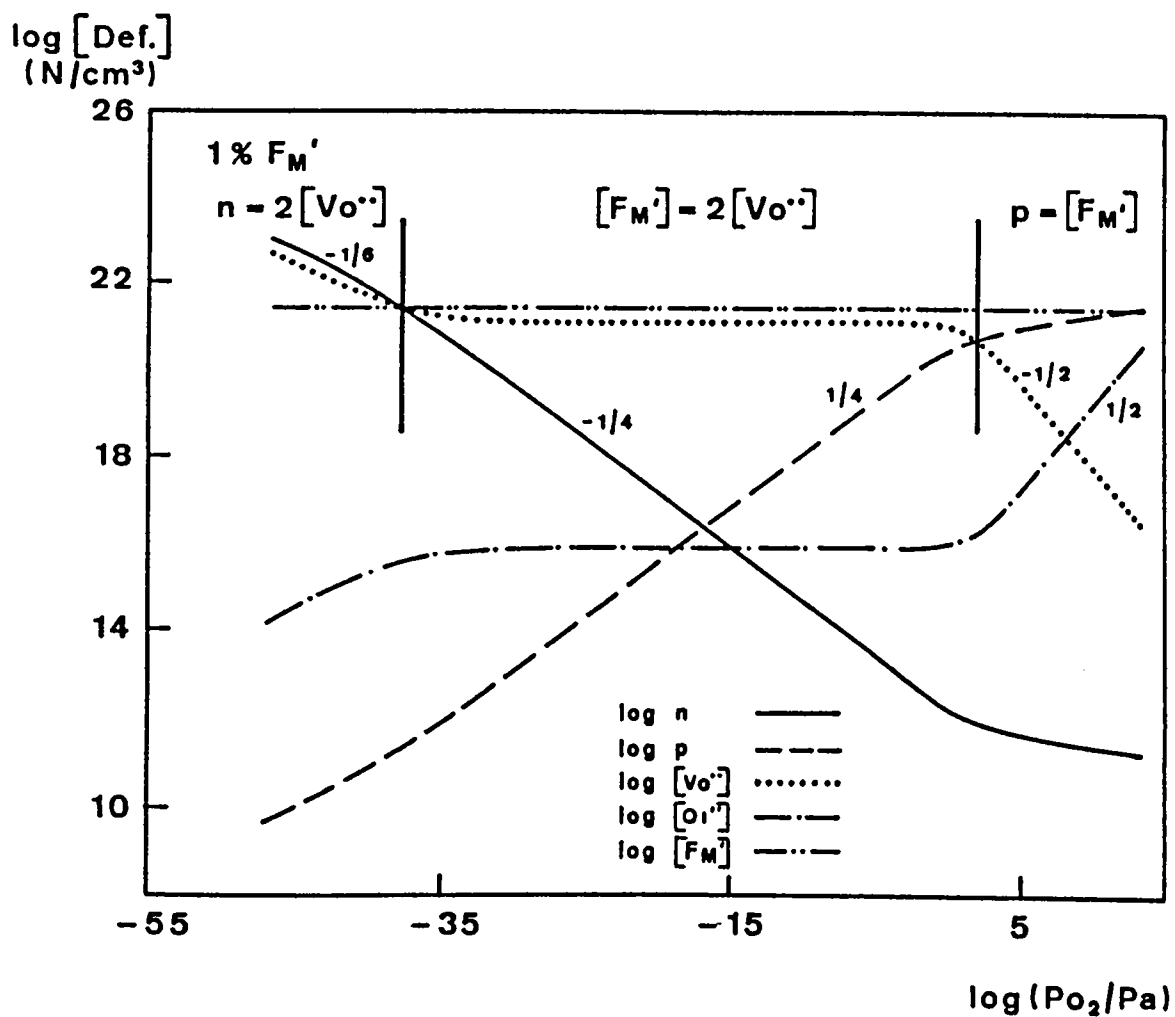


Fig. 2.7 - Diagrama de defeitos do óxido de ítrio dopado com um catião divalente numa proporção de 99 iões de ítrio para 1 de dopante. As espécies encontram-se designadas segundo a notação de Kroger-Vink e os valores utilizados como base de cálculo encontram-se referidos no Apêndice B.

representativas da dependência das concentrações de defeitos relativamente à pressão de oxigénio. Da análise desta figura é possível concluir que o óxido de ítrio dopado com um metal divalente se comportará como um condutor tipo-n e tipo-p, respectivamente nas zonas das baixas e altas pressões de oxigénio. Trata-se do comportamento característico do material puro e corresponde à região intrínseca. De modo idêntico ao verificado para o dopante tetravalente, numa gama intermédia de pressões de oxigénio é possível identificar uma região extrínseca. Contudo, nesta região extrínseca os defeitos iónicos dominantes são as lacunas de oxigénio à semelhança do verificado para as zircónias estabilizadas. Este resultado pode explicar a observação de Steele [28], que ao analisar a dependência da condutividade da ítria dopada com óxido de cálcio (3% molar) em relação à pressão de oxigénio, verificou que a condutividade se mantinha aproximadamente constante ao longo duma gama considerável de pressões. Não tendo sido objectivo do referido trabalho estudar a química de defeitos do óxido de ítrio, a presente discussão parece plenamente adequada para explicar estes resultados. Isto significa que o óxido de ítrio possui a característica pouco comum de poder exhibir domínios iónicos com espécies transportadoras de carga distintas, dependendo da natureza do dopante. Esta particularidade resulta das características estruturais do óxido de ítrio, já referidas.

2.1.3 Selecção do dopante

Já foi referida a especificidade da estrutura cúbica tipo-C no que respeita à facilidade de formação de defeitos intersticiais de oxigénio. Este motivo justifica a selecção de

um dopante tetravalente no sentido de promover a formação de concentrações significativas deste tipo de defeitos. A elevada solubilidade dos óxidos de cério, háfnio, tório, e zircónio, na estrutura do óxido de ítrio, permite encarar um número significativo de possibilidades para concretizar esta opção. Esta elevada solubilidade resulta da proximidade de tamanhos dos catiões dos óxidos referidos.

Dos óxidos tipo MO_2 , susceptíveis de servirem como dopantes do óxido ítrio, o óxido de cério é o que apresenta maior solubilidade na estrutura cúbica tipo-C [1]. A este caso aplicam-se as considerações gerais já feitas sobre a química de defeitos do óxido de ítrio dopado com um catião tetravalente. Sabe-se contudo que o ião Ce^{4+} sofre redução parcial a Ce^{3+} em atmosferas consideravelmente redutoras [29-31]. Este facto não pode ser ignorado em termos de química de defeitos, pelo que será seguidamente abordado.

A reacção entre defeitos susceptível de descrever o processo de oxidação-redução do ião cério, pode ser representada por:



correspondendo F_M a um ião Ce^{3+} em posição substitucional relativamente ao ítrio. A constante de equilíbrio correspondente à reacção (2.20) será:

$$K_e = [F_M^{\bullet}] [F_M]^{-1} n \quad (2.21)$$

Além desta relação é possível estabelecer uma outra que descreve

a conservação da concentração total de cério nos diferentes estados de oxidação na rede do óxido de ítrio:

$$[F_{Mv}] = [F_M] + [F_{M^{+}}] \quad (2.22)$$

A influência do processo de redução-oxidação nas propriedades electroquímicas do sistema ítria-céria pode ser avaliada recorrendo ao diagrama de defeitos obtido com a introdução das condições expressas nas equações (2.21) e (2.22) na condição de electroneutralidade (2.8), e procedendo de modo semelhante ao anteriormente feito. A relação equivalente à eq. (2.9) para o presente caso será

$$a'' \cdot x^2 + b'' \cdot x + c'' = 0 \quad (2.23)$$

com

$$a'' = 2 \cdot (n + K_4) \cdot n^2 \cdot K_E / K_1 \quad (2.24)$$

$$b'' = (n^3 - K_3 \cdot n)(n + K_4) - n^2 \cdot K_4 \cdot [F_{Mv}] \quad (2.25)$$

$$c'' = - 2 \cdot K_1 \cdot (n + K_4) \cdot \quad (2.26)$$

Na Fig. 2.8 apresenta-se o diagrama de defeitos obtido para as presentes condições. Os valores dos parâmetros utilizados na construção deste diagrama são os mesmos dos casos anteriores. O valor de K_4 foi estimado na base da conversão Ce^{4+} em Ce^{3+} , no sistema CeO_2 - Ce_2O_3 [29] para uma temperatura de cerca de 1300 K. Trata-se num e noutro caso de reacções idênticas, envolvendo a mudança do estado de oxidação do ião cério, em materiais diferentes mas com estruturas semelhantes. Os detalhes destes

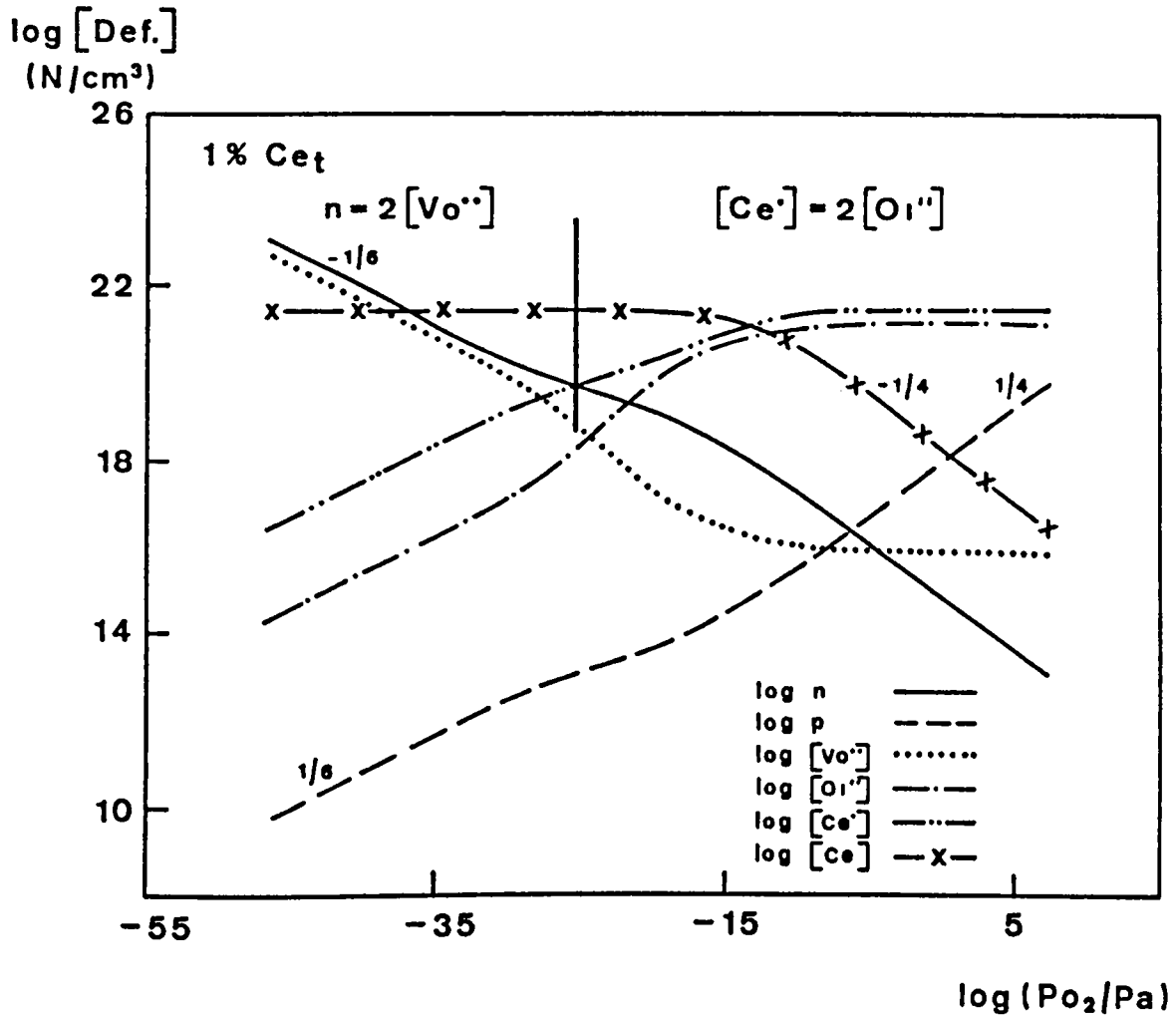


Fig. 2.8 - Diagrama de defeitos do óxido de ítrio dopado com óxido de cério, incluindo o efeito de redução do ião Ce^{4+} . Os diversos tipos de defeitos encontram-se designadas segundo a notação de Kroger-Vink e os valores utilizados como base de cálculo encontram-se referidos no Apêndice B.

cálculos encontram-se referidos no Apêndice B.

As principais diferenças entre este caso e o caso geral do dopante tetravalente consistem na variação da concentração de oxigénios intersticiais com a pressão de oxigénio mesmo na região onde este tipo de defeitos é dominante, e na formação de concentrações elevadas de cério com valências 3+ e 4+. A primeira diferença poderá conduzir à redução do domínio iónico e à não constância da condutividade iónica neste domínio, contrariamente ao que é normal nos óxidos condutores iónicos de oxigénio. A segunda pode permitir o surgimento dum mecanismo de condutividade electrónica por salto (hopping), com importância significativa face ao mecanismo de transporte de carga por electrões deslocalizados numa banda de condução, atendendo às elevadas concentrações das espécies envolvidas na reacção (2.20). Este facto será analisado em maior detalhe no parágrafo seguinte.

2.2 Condutividade eléctrica.

A condutividade eléctrica de um condutor misto, σ , pode ser encarada como a soma das condutividades eléctricas associadas aos diversos tipos de transportadores de carga [32]:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e \quad (2.27)$$

representando-se por σ_i a condutividade eléctrica associada ao transporte de carga por defeitos iónicos e por σ_e a condutividade eléctrica associada ao transporte de carga por defeitos electrónicos. Estas duas componentes podem igualmente

ser decompostas nos termos correspondentes, obtendo-se:

$$\sigma_i = \sum \sigma_{di} \quad (2.28)$$

e

$$\sigma_e = \sigma_n + \sigma_p \quad (2.29)$$

em que σ_{di} representa a condutividade associada a um defeito iónico da rede, σ_n e σ_p correspondem, respectivamente, às condutividades associadas aos electrões na banda de condução e buracos na banda de valência. Para estes casos a condutividade é normalmente expressa segundo a forma geral:

$$\sigma_j = [j] z_j e u_{ej} \quad (2.30)$$

sendo σ_j a condutividade associada à espécie j , $[j]$ a concentração da espécie j , z_j a valência do defeito, e o valor absoluto da carga de um electrão, u_{ej} a mobilidade eléctrica da espécie j .

Por vezes verifica-se uma interacção entre os defeitos electrónicos e a rede, concretizada num efeito de polarização na vizinhança próxima dos defeitos. Nestas circunstâncias, o mecanismo de condução envolve o deslocamento dos defeitos electrónicos e da polarização associada, normalmente tratados como entidades únicas, designadas por polarões. Nos casos em que a interacção entre os defeitos electrónicos e a rede é considerável (pequeno polarão), e a temperaturas elevadas, estes associados (defeito e polarização) tendem a deslocar-se por um mecanismo de salto (hopping) idêntico ao dos defeitos iónicos. Nestas condições, os níveis de energia dos defeitos electrónicos

não se encontram em bandas, mas localizados em posições específicas da estrutura [33].

Este mecanismo de condutividade por salto tem sido encontrado em óxidos não estequiométricos com a estrutura da fluorite [34]. Atendendo à baixa mobilidade dos pequenos polarões relativamente aos electrões na banda de condução e aos buracos na banda de valência, este tipo de mecanismo só é identificável quando as concentrações dos defeitos associados à sua deslocação são elevadas. Estão neste caso diversos materiais tipo ferrite [35-37].

A dependência da condutividade em relação à temperatura, em qualquer dos casos considerados, é o resultado das dependências das concentrações de defeitos e das mobilidades. A primeira, pode ser obtida a partir da dependência das energias de formação de defeitos em relação à temperatura, atendendo ao tratamento quâsi-químico admitido para as reacções de formação de defeitos. A segunda será analisada em maior detalhe no próximo parágrafo.

2.3 Mobilidade de defeitos.

Num material cerâmico os iões migram por saltos entre posições cristalográficas. Para um ião ocupando uma posição intersticial, a sua migração processar-se-á normalmente por saltos entre posições intersticiais (uma excepção a este caso foi já referida na discussão da estrutura cristalográfica do óxido de ítrio). Para um ião ocupando uma posição normal de rede, a migração envolverá normalmente um mecanismo de lacunas, sendo o deslocamento duma lacuna para uma posição de rede

equivalente ao deslocamento de um ião numa posição normal de rede ocupada para uma posição não ocupada.

O progresso de um ião entre posições adjacentes envolve a passagem por posições energeticamente desfavoráveis, pelo que pode ser tratado como um processo activado. A energia térmica média dos iões a uma temperatura T é kT , e a probabilidade de um ião atingir a energia necessária para progredir para uma nova posição depende exponencialmente da variação da energia livre de activação. A frequência com que os iões atingem a energia necessária para progredirem entre posições adjacentes é finalmente dada por [32]:

$$f = f_0 \exp(-H_m/kT) \quad (2.31)$$

sendo H_m a variação de entalpia associada ao salto. O termo f_0 inclui todos os parâmetros independentes da temperatura, nomeadamente a dependência exponencial da variação de entropia associada ao salto.

Quando posições vizinhas da posição ocupada por um ião se encontram preenchidas, a frequência de salto reduz-se. Em termos práticos, o valor desta redução é dado pela probabilidade de se encontrar ocupado um lugar adjacente ao ocupado pelo ião, ou de se encontrar uma lacuna num lugar adjacente ao ocupado por outra. Nas condições referidas, a frequência de salto é dada pelo produto da expressão contida no lado direito da eq. (2.31) pela probabilidade (P) de estar vazio o lugar vizinho. Deste modo obtém-se:

$$f = f_0 P \exp(-H_m/kT) \quad (2.32)$$

A probabilidade duma posição estar ocupada é proporcional à concentração do defeito presente nessa posição. Assim, quer no caso da migração por mecanismo intersticial quer no caso da migração por mecanismo lacunar, se a concentração de defeitos for reduzida, o termo P será próximo de 1, pelo que é vulgar a sua omissão.

A mobilidade absoluta depende da frequência de salto através da relação [32]:

$$v_a = f l^2 / 2kT \quad (2.33)$$

sendo l a distância característica de salto. Além do termo $1/T$, a mobilidade absoluta exhibe a dependência exponencial da frequência de salto em relação à temperatura.

De modo idêntico ao tratado para a migração de defeitos iónicos, a mobilidade de pequenos polarões pode ser descrita como:

$$u_n = (K_n/T) \exp(-E_n/kT) \quad (2.34)$$

sendo E_n a energia associada ao mecanismo de salto do pequeno polarão, e incluindo em K_n um conjunto de parâmetros, independentes de T , e o termo reflectindo a probabilidade de se encontrar a espécie adequada para o salto do polarão, numa posição de rede vizinha.

A relação entre a mobilidade absoluta e o coeficiente de difusão D para uma mesma espécie é dada pela relação de Einstein:

$$v_a = D / kT \quad (2.35)$$

sendo k a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta. Finalmente, a relação entre a mobilidade absoluta e a mobilidade eléctrica referida na eq. (2.30), é dada por:

$$u_a = z e v_a \quad (2.36)$$

representando z a valência do defeito iónico e e a carga do electrão.

Um dos factores que pode promover a redução da mobilidade de defeitos é o chamado processo de associação entre defeitos [38-42]. Este processo ocorre normalmente quando os defeitos ocupam posições vizinhas e tem como consequência alterações nas propriedades físicas destas associações relativamente às dos defeitos isolados. No campo dos óxidos condutores iónicos de oxigénio, o caso estudado em maior detalhe envolve os materiais com a estrutura da fluorite. Nestes, é vulgar optar-se por dopantes divalentes ou trivalentes como se verifica nas zircónias estabilizadas com os óxidos de cálcio e de ítrio. A distinção entre estes dois casos justifica-se pela possibilidade de a associação entre defeitos assumir formas diferentes. No primeiro caso, o catião divalente em posição substitucional na rede poderá associar-se a uma lacuna de oxigénio, resultando um par de defeitos neutro. No segundo caso, uma lacuna de oxigénio

poderá associar-se a um catião trivalente originando um par de defeitos com carga positiva, ou a dois catiões originando um trio de defeitos neutro. Esta última hipótese parece menos provável em especial para baixas concentrações de dopante. Assim, enquanto no caso do dopante divalente se considera possível que a baixas temperaturas uma fracção elevada de lacunas se encontre imobilizada em pares de defeitos, na presença de um dopante trivalente esta fracção não deverá exceder os 50%.

Kilner [38] analisando a informação disponível sobre a influência da energia de ligação entre defeitos na condutividade iónica, concluiu que pequenas energias de ligação entre defeitos originam diminuições significativas de condutividade eléctrica. Este efeito foi evidenciado por Gerhardt-Anderson e Nowick [41], num trabalho sobre a condutividade iónica do óxido de cério com dopantes trivalentes. Estes autores demonstraram que a energia de ligação entre defeitos depende acentuadamente do tamanho do ião dopante, evidenciando um mínimo quando o raio do catião dopante é idêntico ao raio do catião hospedeiro. Além disto, a dependência da energia de ligação relativamente ao raio do dopante é mais acentuada para iões mais pequenos do que para iões maiores que o catião hospedeiro.

Um dos factores interessantes introduzido com esta abordagem consiste na avaliação do efeito da concentração de dopante na mobilidade dos defeitos. Em termos de associação de defeitos é possível obter resultados diferentes dos já apresentados relacionando a mobilidade de defeitos com a probabilidade de ocupação dos locais vizinhos. Este último efeito deverá

reflectir-se essencialmente no factor prè-exponencial da mobilidade, enquanto o processo de associação de defeitos se tornará especialmente evidente nas mudanças verificadas na energia total de migração de defeitos. Não se excluindo a sobreposição entre estes dois efeitos, normalmente o processo de associação dominará a baixas temperaturas.

3. Análise das técnicas de medição

3.1 Introdução

Tendo sido inicialmente previsto o recurso a duas técnicas de medidas eléctricas para caracterizar as propriedades electroquímicas do material em estudo (a medição da força electromotriz de células sujeitas a um gradiente de pressão de oxigénio, e a medição de condutividades electrónicas recorrendo ao uso de um eléctrodo polarizante), o desenvolvimento do trabalho justificou a escolha de uma terceira técnica (medição de condutividades totais em corrente alterna). A aplicação prática destas técnicas envolve a utilização dum disco do material em estudo (vulgarmente designado como pastilha), ao qual são aplicados eléctrodos metálicos, normalmente de platina. O conjunto constituído pelo disco do electrolito sólido (ES), eléctrodos, e condições fronteira de pressão de oxigénio, é normalmente representado em termos esquemáticos por:



Como se pode depreender da discussão realizada no capítulo anterior, a aplicação destas técnicas exige condições experimentais bem definidas no que respeita à temperatura e pressão parcial de oxigénio, atendendo à forte dependência das

propriedades em estudo destas variáveis. O estabelecimento das relações entre valores de grandezas directamente mensuráveis e os relativos às propriedades dos materiais, pode ser abordado de dois modos distintos. Um corresponde ao tratamento do transporte electroquímico de espécies iónicas em condutores mistos e electrólitos sólidos, desenvolvido por Wagner para explicar o crescimento parabólico de camadas de óxido sobre metais em contacto com meios corrosivos. O outro corresponde à chamada aproximação do circuito equivalente, derivada do primeiro tratamento, onde se estabelece a analogia da célula anteriormente apresentada com um circuito de corrente contínua. Embora se vá dedicar especial atenção a este último caso, abordar-se-ão alguns aspectos do tratamento sugerido por Wagner, pelo seu carácter fundamental para a análise do comportamento de electrólitos sólidos e condutores mistos. A teoria de Wagner tem sido sistematizada e discutida em muitos trabalhos, dos quais se referem como exemplo os de Patterson [43] e Heyne [44].

Um conceito fundamental na electroquímica do estado sólido é obviamente o de potencial electroquímico duma espécie, definido como

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi \quad (3.1)$$

sendo μ_i o potencial químico desta espécie, Φ o potencial eléctrico, z_i a valência, e F a constante de Faraday. O potencial químico desta mesma espécie obedece à relação geral

$$\mu_i = RT \ln a_i \quad (3.2)$$

onde a_i representa o valor da actividade química, proporcional à concentração do defeito. O factor de proporcionalidade é o denominado coeficiente de actividade, que para baixas concentrações toma normalmente o valor de 1. O equilíbrio local entre um electrólito e a atmosfera pode ser descrito pela reacção (2.1). A aplicação da eq. (3.1) às espécies envolvidas nesta reacção conduz a:

$$\mu_{\text{O}_2} = 1/2 \mu_{\text{O}_2} + \mu_{\text{Vo..}} + 2 \mu_{\text{e}}, \quad (3.3)$$

Para um electrólito sólido, onde a concentração de dopante fixa a estequiometria, a actividade química dos defeitos iónicos é constante. Pelo mesmo motivo, é constante a actividade dos iões de oxigénio em posição normal de rede.

A aplicação da eq. (3.3) às duas condições fronteira correspondentes às faces do disco sujeito a medições, permite relacionar as diferenças de potencial electroquímico dos defeitos transportadores de carga (iónicos e electrónicos) com a diferença de potencial químico do não-metal. Finalmente, os gradientes de potencial electroquímico dos defeitos encontram-se relacionados com os fluxos (I_j) destes no seio do electrólito através de:

$$I_j = - S \frac{\sigma_j}{z_j \cdot F} \frac{d\bar{\mu}_j}{dz} \quad (3.4)$$

sendo S a secção recta perpendicular à direcção do fluxo, e tendo as restantes letras o significado usual. Atendendo a que a reacção (2.1) só pode processar-se à superfície, os fluxos dos

diversos defeitos deverão conservar-se constantes ao longo de toda a espessura do electrólito. Com base nestas relações fundamentais, é possível proceder à dedução de novas relações aplicáveis às técnicas de medições em corrente contínua utilizadas no presente estudo [43,45]. Contudo, de acordo com a opção já referida, para se proceder a uma análise mais detalhada destas técnicas, far-se-á a sua introdução a partir do chamado circuito equivalente, sugerido entre outros por Patterson [43].

3.2 Circuito equivalente

Segundo esta representação dos electrolitos sólidos e condutores mistos, uma célula sujeita a medições em corrente contínua pode ser descrita em termos de um circuito elementar. Este circuito é constituído por dois ramos independentes, que expressam a impossibilidade já referida de se processar a reacção (2.1) a não ser no eléctrodo, no vulgarmente designado ponto triplo ou local de reacção electroquímica. Por este motivo, a corrente eléctrica em ambos os ramos deverá permanecer constante ao longo de toda a espessura da célula.

Na Fig. 3.1 encontra-se representado o referido circuito elementar. As grandezas indicadas neste circuito incluem:

I_{ex} - corrente no circuito exterior à célula.

dV - diferencial de potencial eléctrico através do circuito elementar de comprimento dz .

dV_o - diferencial de potencial eléctrico associado ao diferencial de potencial químico de oxigénio através da célula.

dR_o - diferencial da resistência iónica.

dR_e - diferencial da resistência electrónica.

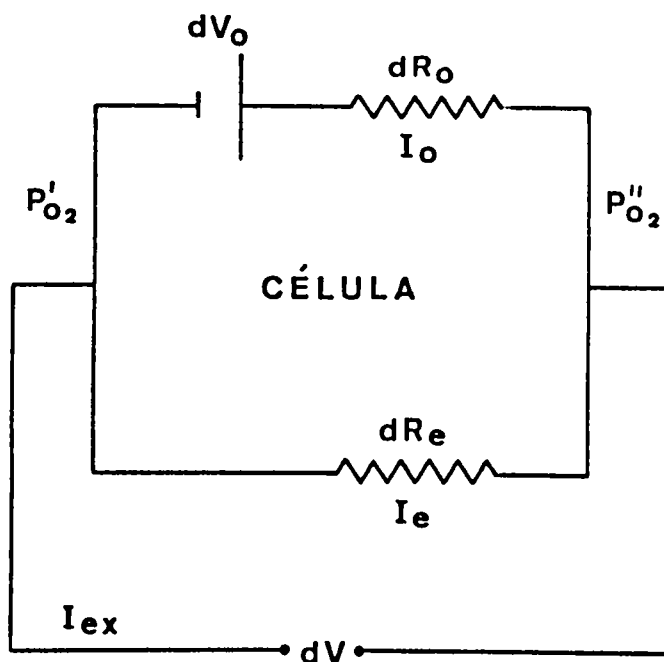


Fig. 3.1 - Circuito equivalente conforme sugerido por Patterson [43]. Os valores de pressão de oxigênio referem-se às condições fronteira na interface sólido-gás. O significado dos diversos símbolos encontra-se no texto junto.

As relações entre as grandezas já referidas resultam de uma análise simples do circuito:

$$dV = dV_o + I_o \cdot dR_o \quad (3.5)$$

sendo I_o a corrente iónica na célula, e

$$dV = I_e \cdot dR_e \quad (3.6)$$

sendo I_e a corrente electrónica. Além destas relações são igualmente conhecidas as dependências entre as resistências, correspondentes condutividades, e dimensões da célula elementar:

$$dR_e = dz / (\sigma_e \cdot S) \quad (3.7)$$

e

$$dR_o = dz / (\sigma_o \cdot S) \quad (3.8)$$

sendo S a secção da célula, e σ_o e σ_e as condutividades iónica e electrónica, respectivamente.

3.3 Medição da força electromotriz (fem) numa célula electroquímica (em circuito aberto).

A ideia central desta técnica consiste em medir a fem gerada numa célula electroquímica sujeita a um gradiente de pressão parcial de oxigénio. A célula é essencialmente constituída pelo disco do material em análise e electrodos metálicos porosos, dos quais se espera que permitam o equilíbrio entre a fase gasosa e o electrolito.

Este disco é normalmente selado contra um tubo impermeável, realizando-se deste modo a separação entre as duas atmosferas em contacto com as faces do disco. A relação existente entre os valores de fem medidos e as propriedades do material, pode ser obtida com base no circuito equivalente já apresentado. Tratando-se duma medição em circuito aberto, é nula a corrente no circuito exterior à célula, pelo que as correntes no interior desta deverão respeitar a relação:

$$I_o + I_e = 0 \quad (3.9)$$

Igualando as expressões contidas nas eq.s (3.5) e (3.6) e incorporando as eq.s (3.7) e (3.8), obtém-se

$$dV = \frac{\sigma_o \cdot R \cdot T \cdot d \ln P_{O_2}}{(\sigma_o + \sigma_e) \cdot 4 \cdot F} \quad (3.10)$$

atendendo ainda a que

$$dV_o = R \cdot T \cdot d \ln P_{O_2} / 4 \cdot F \quad (3.11)$$

como resulta de (3.1) e (3.2), em condições de equilíbrio entre a atmosfera e o electrólito.

Pelos motivos expostos no capítulo 2, é possível relacionar a condutividade electrónica e as suas componentes com a pressão parcial de oxigénio através de expressões simples, atendendo a que as dependências das condutividades em relação a esta variável deverão ser idênticas às dependências das concentrações

de defeitos a que se referem. Na discussão já realizada relativamente à química de defeitos do óxido de ítrio dopado com um catião tetravalente concluiu-se que no domínio em que a estequiometria do material é fixada pelo nível de dopante, as concentrações de defeitos electrónicos dependem da pressão de oxigénio através das potências $-1/4$ e $1/4$ desta variável. Assim, neste domínio será válida a relação:

$$\sigma_e / \sigma_o = A.P_{O_2}^{-1/4} + B.P_{O_2}^{1/4} \quad (3.12)$$

sendo A a razão entre a condutividade por electrões livres, extrapolada para a pressão parcial de oxigénio unitária e a condutividade iónica no mesmo domínio. B corresponde a idêntica razão mas relativamente à condutividade por buracos. Nestas condições pode-se verificar que o valor da fem será dado por:

$$fem = \frac{R \cdot T}{F \cdot M} \ln \frac{(2.B.u''+1-M) (2.B.u'+1+M)}{(2.B.u''+1+M) (2.B.u'+1-M)} \quad (3.13)$$

sendo $M = (1-4.A.B)^{1/2}$ e representando u a potência $1/4$ da pressão parcial de oxigénio. A eq. (3.13) corresponde ao resultado da integração da eq. (3.10) com recurso à eq. (3.12). Os índices superiores utilizados com a variável u referem-se aos limites de integração adequados.

Wagner [46], derivou a expressão que relaciona a fem duma célula galvânica com o número de transferência iónico e as condições fronteira de pressão parcial de oxigénio. No caso dum composto cristalino binário M_mX_m a relação deduzida por Wagner

pode ser expressa por:

$$fem = - \frac{1}{z_x \cdot F} \int_{\mu_x'}^{\mu_x''} t_i d \ln \mu_x \quad (3.14)$$

sendo μ_x o potencial químico do não-metal e z_x a sua valência. O parâmetro t_i representa o número de transferência iônico total (relativo a aniões e catiões), sendo definido como:

$$t_i = \Sigma \sigma_{di} / \sigma_e \quad (3.15)$$

correspondendo o numerador do segundo lado da eq. (3.15) ao somatório das condutividades associadas a defeitos iônicos, e o denominador ao valor total da condutividade elétrica do material. Pode-se assim concluir que a eq. (3.10) é um caso particular da eq. (3.14).

No caso dos electrolitos sólidos condutores iônicos de oxigênio, pode-se considerar que somente um tipo de defeito iônico intervém no processo de transporte de carga. Nestas circunstâncias, o número de transferência iônico antes introduzido pode ser igualmente expresso como:

$$t_i = 1 / (1 + A.u^{-1} + B.u) \quad (3.16)$$

resultando esta expressão da incorporação da eq. (3.12) na eq. (3.15).

A eq. (3.13) permite estabelecer as condições experimentais para a aplicação da presente técnica. Fixando a pressão parcial do oxigénio junto a um dos eléctrodos (de referência), é possível obter uma relação experimental entre a fem da célula em estudo e a pressão parcial de oxigénio junto ao eléctrodo de trabalho. O ajuste por métodos numéricos da relação (3.13) aos resultados experimentais permite a determinação dos parâmetros A e B e, consequentemente, do número de transferência iónico, parâmetro característico das propriedades electroquímicas do material.

3.3.1 Determinação dos domínios iónico e electrolítico.

Os domínios iónico e electrolítico correspondem a gamas de condições de temperatura e pressão parcial de oxigénio para as quais o número de transferência iónico ultrapassa valores estabelecidos. Estes valores correntemente são fixados em 0,5 para o domínio iónico e 0,99 para o domínio electrolítico. Tratando-se duma convenção, pode-se contudo verificar que a primeira condição corresponde à região onde domina o mecanismo de condução por defeitos iónicos, enquanto a segunda condição corresponde ao domínio em que o material se aproxima da condição de condutor iónico puro. Este comportamento é especialmente importante para um conjunto significativo de aplicações práticas dos óxidos condutores iónicos, das quais se realça em seguida o fabrico de sensores de oxigénio.

3.3.2 Relação entre a fem de um sensor de um óxido electrolítico sólido e a pressão parcial de oxigénio.

O recurso a sensores de óxidos electrolíticos sólidos para a medição da pressão parcial de oxigénio baseia-se na eq. (3.13), já que o seu modo de funcionamento (em circuito aberto) e as características dos materiais de que são fabricados correspondem às condições de aplicabilidade da referida relação. A expressão mais conhecida relacionando a fem de um sensor com as pressões parciais de oxigénio junto aos dois electrodos é contudo mais simples, sendo normalmente apresentada como:

$$fem = (RT/4F) \ln (P_{med}/P_{ref}) \quad (3.17)$$

referindo-se os índices "med" e "ref" aos valores de pressão parcial de oxigénio junto dos electrodos de medição e referência. Trata-se duma simplificação da eq. (3.13), atendendo ao conhecimento existente dos valores dos parâmetros A e B para a temperatura de funcionamento dos sensores e respectivo material de fabrico. Por exemplo, no caso das zircónias estabilizadas que constituem o grupo de materiais vulgarmente utilizado no fabrico de sensores, o valor do parâmetro A a cerca de 1000°C estará na ordem de grandeza de 10^{-7} , enquanto o valor do parâmetro B estará próximo de 10^{-3} [1](*) . Torna-se assim

(*) Estes valores referem-se a uma pressão unitária de 1 atm, respeitando a definição já referida. Neste sentido, a sua utilização nas relações apresentadas deverá ser compatibilizada com a unidade de pressão seleccionada para os cálculos.

evidente o vasto domínio de aplicabilidade da eq. (3.17). Contudo, convém reter que a sua utilização só é válida quando as condições de funcionamento do sensor se enquadrarem no domínio electrolítico do material de construção do mesmo. A título exemplificativo, na Fig. 3.2 comparam-se os resultados da aplicação das eq.s (3.13) e (3.17), com base nos valores acima referidos, tomando como referência a pressão ambiente.

3.3.3. Análise da técnica de medição da fem numa célula electroquímica.

Diversos autores têm recorrido a esta técnica de medição para determinar números de transferência iónicos de óxidos electrolitos sólidos e condutores mistos. Lasker e Rapp [47] estudaram as características do transporte de corrente eléctrica em soluções sólidas de óxido de tório dopado com óxido de ítrio. Para este efeito, fixaram as pressões parciais de oxigénio junto à célula com electrodos de coexistência metal-óxido metálico (de Cu, Ni e Co). Em alguns dos ensaios realizados os valores determinados de fem das células revelaram-se inferiores ao previsto a partir da eq. (3.13). Este facto foi interpretado em termos de efeitos de polarização nos electrodos de coexistência, atendendo à existência de transporte de oxigénio no interior da célula, mesmo em circuito aberto. O oxigénio proveniente da célula, ao atingir a interface com o electrodo de coexistência, deverá difundir rapidamente neste, sem o que se alterará o valor da pressão parcial de oxigénio nesta interface. Quando a relação entre as velocidades de transporte do oxigénio na célula e no electrodo se afasta do ideal, o processo de polarização torna-se importante, podendo originar os desvios referidos por Lasker e

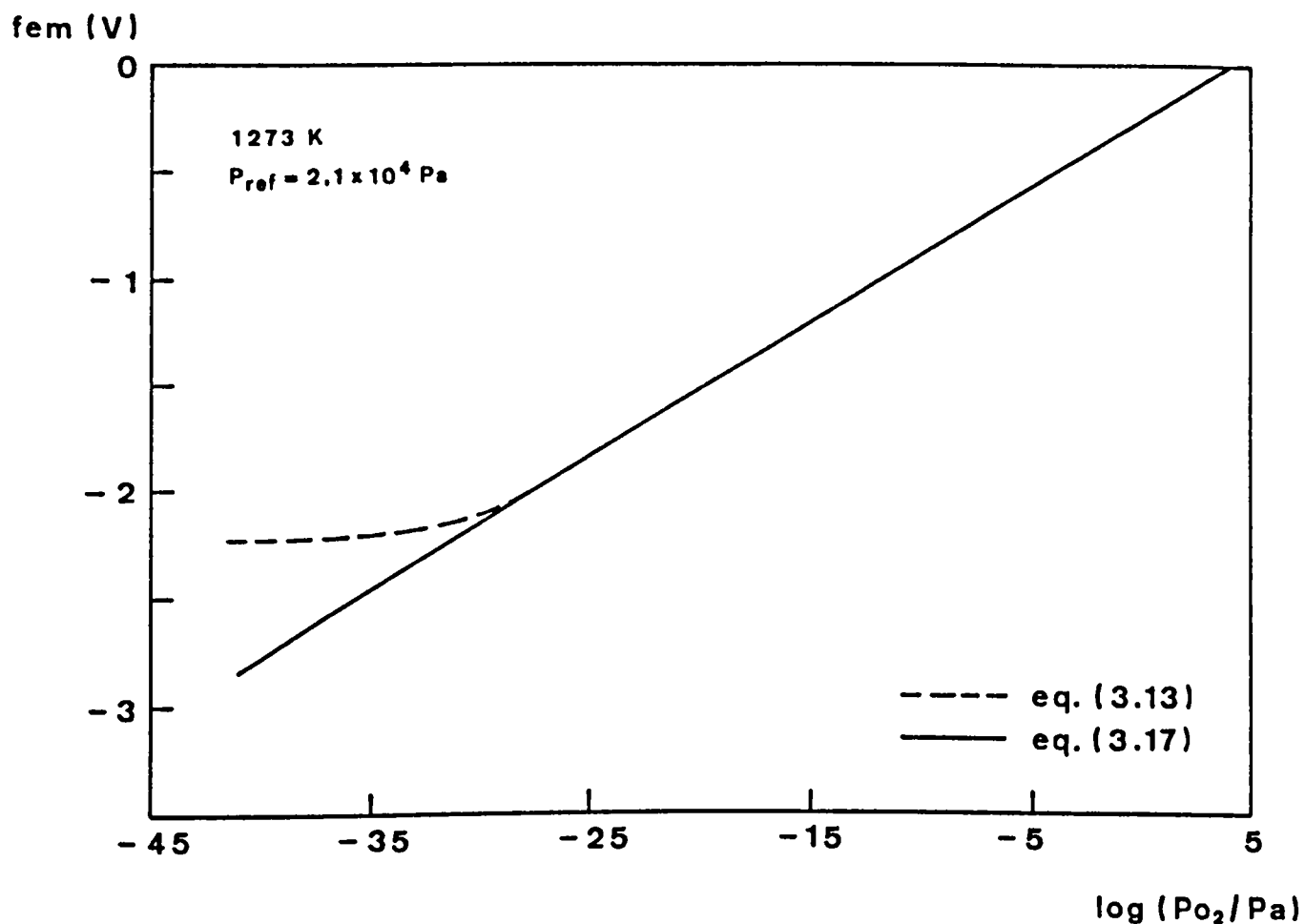
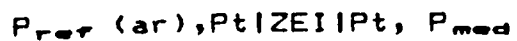


Fig. 3.2 - Comparação entre os resultados obtidos com a aplicação das eq.s (3.13) e (3.17) na determinação da fem de um sensor de zircônia estabilizada com ítria (ZEI) esquematicamente representado por:



Os valores dos diversos parâmetros envolvidos no cálculo encontram-se referidos no texto junto ou na ref. [1].

Rapp.

Este transporte no interior da célula em circuito aberto, quando esta se encontra sujeita a um gradiente de pressão parcial de oxigênio, corresponde a uma corrente idênica que iguala uma corrente electrónica de sentido oposto, resultante da condutividade electrónica não nula do material. O fluxo de oxigênio resultante desta permeabilidade electroquímica pode ser calculado sempre que os valores de A e B sejam conhecidos. Retomando as relações introduzidas na apresentação do circuito equivalente, de (3.5) e (3.6) resulta:

$$dV_o + I_o.dR_o = I_e.dR_e \quad (3.18)$$

Incorporando as eq.s (3.7) a (3.8) em (3.18), pode-se concluir que

$$I_o = - \frac{\sigma_o \cdot \sigma_e \cdot S \cdot R \cdot T}{(\sigma_o + \sigma_e) \cdot 4 \cdot F} \frac{d \ln P_{O_2}}{dx} \quad (3.19)$$

A corrente através da célula deverá ser constante, pelo que é possível integrar a eq. (3.19) para toda a espessura da célula, resultando:

$$I_o = - \frac{\sigma_o \cdot S \cdot R \cdot T}{4 \cdot F \cdot L} \int_{P_{O_2}'}^{P_{O_2}''} \frac{\sigma_e \cdot d P_{O_2}}{(\sigma_o + \sigma_e) \cdot P_{O_2}} \quad (3.20)$$

sendo L a espessura da célula. A integração do segundo termo da eq. (3.20), substituindo σ_o/σ_o com base na eq. (3.12), permite finalmente concluir que

$$I_o = - \frac{\sigma_o.S.R.T}{4.F.L} \ln \frac{P_{O_2}''}{P_{O_2}'} - \frac{\sigma_o.S.T}{M.F.L} \ln \frac{(2.B.u''+1+M)(2.B.u'+1-M)}{(2.B.u'+1+M)(2.B.u''+1-M)}$$

(3.21)

tendo todas as letras os significados habituais. A título exemplificativo, na Fig. 3.3 representa-se graficamente a evolução da densidade de corrente iónica em circuito aberto para um electrólito sólido com ar junto do respectivo eléctrodo de referência. Para este cálculo tomou-se como base para os diversos parâmetros envolvidos na eq. (3.21) o conjunto de valores já referidos para a zircónia estabilizada com ítria. Tratando-se de valores representativos das condições de funcionamento dos sensores de zircónia, verifica-se que em condições normais de funcionamento em sensores, a densidade de corrente atinge mais de $1 \mu A/cm^2$ quando o eléctrodo de medida se encontra na presença de atmosferas consideravelmente redutoras. Salienta-se desde já este facto pelas consequências que tem na imposição de limites ao domínio de utilização destes elementos.

Ullman [48] analisou igualmente a condução mista numa solução sólida de tória com ítria mas recorrendo a atmosferas gasosas para fixar a pressão parcial do oxigénio junto dos eléctrodos.

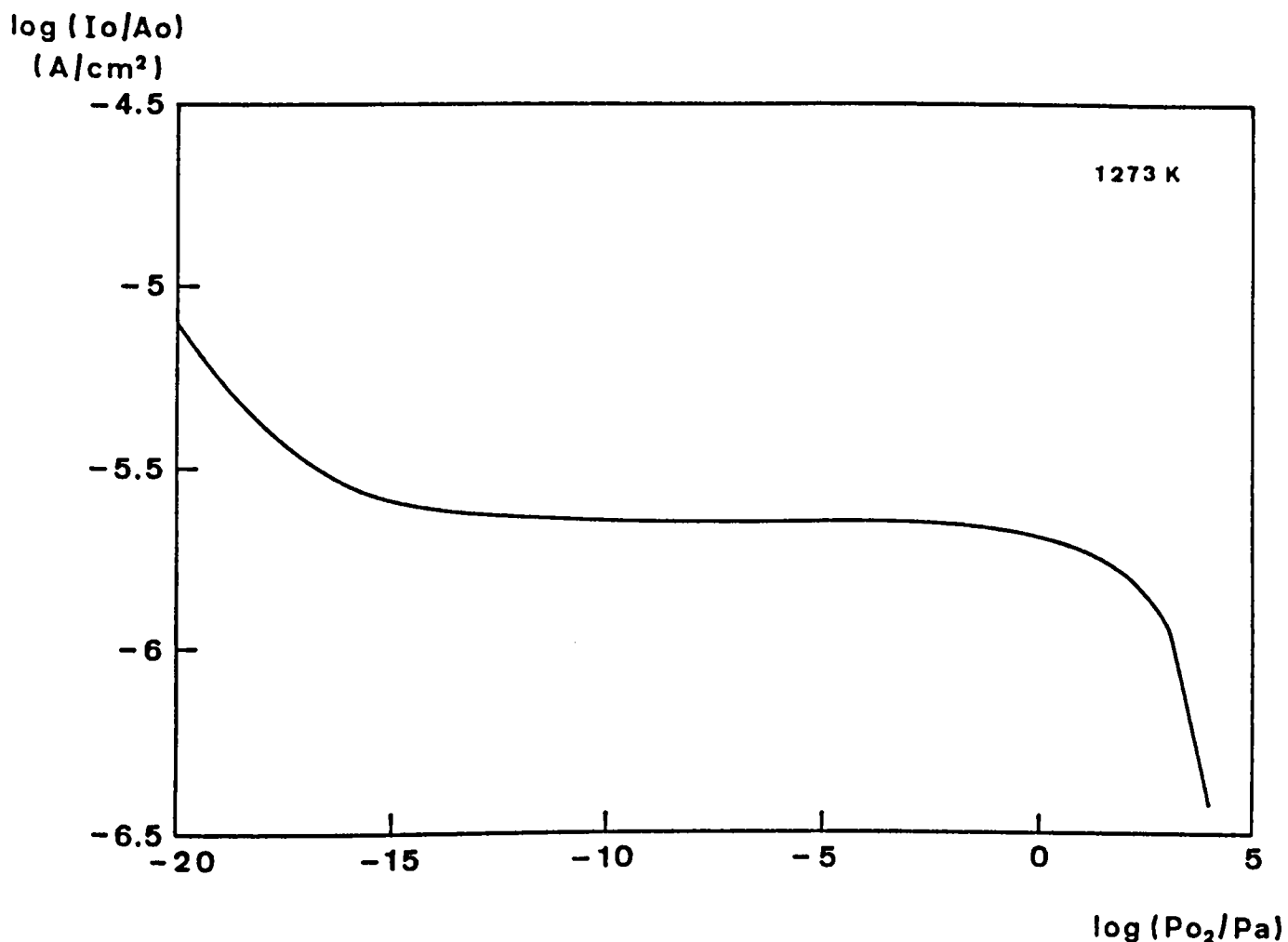


Fig. 3.3 - Representação da evolução da densidade de corrente iônica em circuito aberto através de um sensor de ZEI com ar junto do eléctrodo de referência, com a composição da atmosfera junto do eléctrodo de medição (eq.(3.21)). A espessura de parede do electrólito, utilizada no presente cálculo, foi de 2 mm. Os restantes valores utilizados no cálculo têm a origem já referida para a Fig. 3.2.

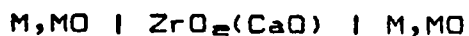
Uma das atmosferas era constituída por uma mistura de hidrogénio e vapor de água enquanto a outra era constituída por oxigénio puro. Não foram identificados quaisquer efeitos de polarização significativos nas medidas efectuadas.

De um conjunto significativo de trabalhos envolvendo esta técnica é possível concluir que a selecção das condições experimentais se reveste de grande importância para a qualidade dos resultados. A fixação da pressão parcial de oxigénio com misturas gasosas tipo CO-CO_2 ou $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ tem normalmente vantagens em termos de efeitos de polarização. Contudo, com estas misturas é sómente possível explorar gamas limitadas de actividade química de oxigénio, atendendo a que a fixação desta resulta da proporção relativa em que os dois constituintes são doseados (e da temperatura). Este processo de doseamento tem limites práticos impostos pelos meios experimentais disponíveis, sendo normalmente difícil obter proporções entre os dois gases superiores a mais de duas ordens de grandeza. Também o ataque severo sofrido pela platina em condições redutoras envolvendo a presença de hidrogénio ou monóxido de carbono em quantidades significativas, coloca limitações à utilização deste método, já que este material é normalmente considerado ideal para funcionar como eléctrodo reversível, assegurando o equilíbrio da reacção electroquímica envolvida na passagem do oxigénio da atmosfera para o material, ou o inverso.

Além dos métodos mecânicos convencionais de doseamento, recentemente têm sido realizadas tentativas de alargar as condições de utilização de misturas gasosas envolvendo oxigénio e um inerte, recorrendo a bombas electroquímicas de oxigénio

[49]. Deste modo é possível alterar a composição duma mistura de partida, retirando ou introduzindo oxigénio por intermédio da bomba electroquímica. O rigor deste método assenta essencialmente na capacidade de controlar com elevado rigor a quantidade de oxigénio trocada com o exterior, atendendo à relação existente entre a corrente eléctrica circulando na bomba (considerada como exclusivamente iónica) e o oxigénio transportado. Contudo, a tentativa de reduzir correntes gasosas com pressões parciais de oxigénio já baixas ($<0,1$ Pa) depara com dificuldades experimentais relacionadas com o transporte do oxigénio até à interface da bomba em contacto com a corrente gasosa a reduzir [50]. Este efeito limita o domínio de aplicabilidade deste método.

O recurso a eléctrodos de coexistência metal - óxido metálico tem vantagens consideráveis no que respeita ao vasto domínio de pressões de oxigénio que é possível cobrir deste modo [51], embora a exploração duma gama vasta de pressões exija o recurso a sucessivas mudanças de material de eléctrodo, já que a pressão parcial de oxigénio para cada sistema fica determinada pela temperatura. Uma outra limitação à aplicabilidade deste tipo de eléctrodos consiste no surgimento frequente de problemas de polarização, quando se analisam condutores mistos com condutividades electrónicas elevadas. O transporte de oxigénio no seio do material não é acompanhado por uma difusão rápida no eléctrodo, conforme já foi referido. Com o objectivo de analisar os limites de aplicabilidade desta técnica, Worrel e Iskoe [52] estudaram o comportamento de diversos sistemas metal - óxido metálico, impondo a passagem de correntes constantes em células simétricas do tipo:



e medindo as sobrevoltagens resultantes da polarização verificada na interface eléctrodo/electrólito. Destes ensaios concluíram que os eléctrodos de Cu-Cu₂O possuem as melhores características de transporte do conjunto de combinações analisadas, que incluíam misturas com base em óxidos de níquel e ferro. O baixo ponto de fusão do cobre é contudo um factor que limita a gama de aplicabilidade deste eléctrodos.

Conforme se pode concluir do que anteriormente ficou dito, uma condição essencial para a obtenção de bons resultados com esta técnica consiste na existência de equilíbrio nos processos envolvidos na reacção de eléctrodo. Atendendo á importância que este problema possui na maioria das técnicas de medição em corrente contínua e aplicações práticas de óxidos electrolitos sólidos, apresenta-se seguidamente uma descrição mais detalhada do mecanismo do processo de eléctrodo.

3.3.3.1 Reacção de eléctrodo

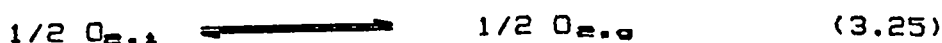
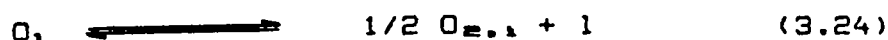
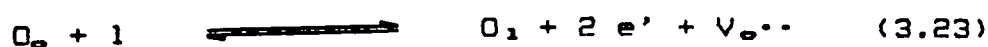
A dificuldade em manter o equilíbrio no processo de eléctrodo resulta da existência de um fluxo de oxigénio entre o sólido e a atmosfera. Este fluxo deverá corresponder á corrente idénica no interior do material. As técnicas experimentais desenvolvidas com base em expressões matemáticas relacionando as propriedades do material com as condições ambiente, pressupõem o equilíbrio na reacção global de eléctrodo. Por corresponder ás condições experimentais utilizadas com maior frequência no presente trabalho, do conjunto de alternativas possíveis centrar-se-á a

atenção no caso particular em que a pressão parcial de oxigénio é fixa através duma atmosfera gasosa. Os passos elementares presentes neste processo específico de eléctrodo envolvem a difusão do oxigénio na fase gasosa até à interface sólido/gás, a adsorção do oxigénio à superfície e, finalmente, o passo electroquímico propriamente dito. Esta sequência é válida para o processo de redução do oxigénio, sendo inversa da apresentada para o processo de oxidação.

A reacção global para um material do tipo das zircónias estabilizadas pode ser descrita por:



que é essencialmente idêntica à reacção (2.1), já apresentada. Recorrendo a uma simplificação do mecanismo desta reacção proposto por Gur et al. [53], pode-se salientar a sequência de passos intermédios decompondo-a em:



sendo:

O_o - um ião de oxigénio ocupando uma posição normal de rede,

O_1 - um átomo de oxigénio adsorvido à superfície,

$O_{2,l}$ - uma molécula de oxigénio na interface gás/sólido,

$O_{2,g}$ - uma molécula de oxigénio na fase gasosa.

1 - um local activo de adsorção.

Uma análise mais detalhada da cinética do processo de eléctrodo será feita na discussão dos resultados experimentais.

3.3.4 Determinação da condutividade electrónica pelo método do eléctrodo polarizante.

A técnica do eléctrodo polarizante foi introduzida por Hebb [54]. Na sua concepção original esta técnica envolve o recurso a um eléctrodo reversível (tipo metal - óxido metálico) e outro não reversível (ou polarizante). O primeiro tem como objectivo fixar o potencial químico do oxigénio numa das superfícies do material em análise. O segundo tem como objectivo impedir a progressão da reacção electroquímica de eléctrodo respectiva, inibindo o fornecimento da espécie envolvida no mecanismo de condução iónica. Esquemáticamente, o tipo de célula envolvido nesta técnica pode ser representado por



No caso particular dos óxidos electrolitos sólidos condutores iónicos de oxigénio, o eléctrodo reversível deverá funcionar como eléctrodo positivo e o polarizante como eléctrodo negativo. Esta polaridade resultará do recurso a uma fonte de tensão constante, promovendo as ligações de modo adequado. Para cada tensão aplicada, o campo eléctrico no interior do material tenderá a promover o deslocamento de todos os defeitos negativos (iónicos e electrónicos) no sentido do eléctrodo reversível. Atendendo ao papel do eléctrodo polarizante, que impede o

acesso de oxigênio da atmosfera até ao local de reacção electroquímica, o valor da pressão parcial de oxigênio na interface electrólito/eléctrodo polarizante irá diminuindo progressivamente. A corrente iónica irá tendendo para zero. O equilíbrio será atingido quando a diferença de potencial químico de oxigênio entre as faces compensar a tensão aplicada. Os valores de pressão que satisfazem esta condição podem ser calculados com base na eq. (3.11). A partir desta situação, no interior do material circulará somente corrente electrónica, estando bem definidos os valores das condições fronteira de pressão de oxigênio e potencial eléctrico.

As relações matemáticas entre as diversas grandezas envolvidas podem ser novamente deduzidas com base nas equações descritivas do circuito equivalente. Atendendo a que a condição estacionária nas medições pressupõe a anulação da corrente iónica,

$$I_o = 0 \quad (3.26)$$

De (3.5), (3.11), e (3.26) resulta:

$$dV = dV_o = (RT/4F) \, d \ln P_{O_2} \quad (3.27)$$

Incorporando as relações (3.7), (3.8) e (3.12) na eq. (3.27), obtem-se:

$$I_o \cdot dx = S \cdot \sigma_o (A \cdot P_{O_2}^{-1/4} + B \cdot P_{O_2}^{1/4}) (RT/4F) d \ln P_{O_2} \quad (3.28)$$

e finalmente, integrando esta última equação, atendendo a que a corrente se conserva constante ao longo de toda a espessura da célula, resulta:

$$I_o = (SRT/FL) [\sigma_p^o (1 - \exp(-g)) + \sigma_n^o (\exp(g) - 1)] \quad (3.29)$$

sendo:

σ_p^o e σ_n^o - condutividades electrónicas por buracos e electrões livres à pressão parcial de oxigénio junto ao eléctrodo positivo (reversível)

g - uma função da diferença de potencial (V) aplicada, dada por $g = V \cdot F / R \cdot T$.

Recorrendo a uma selecção adequada de eléctrodos, as medições de corrente realizadas a temperatura constante, em função da diferença de potencial aplicada à célula, deverão respeitar a relação acima apresentada.

Patterson et al. [45] trataram o caso da utilização desta técnica na caracterização de condutores aniônicos e catiónicos. Os resultados experimentais obtidos na sua aplicação à zircónia estabilizada com cálcio e à tória estabilizada com ítria revelaram-se de baixa qualidade. Os objectivos do referido trabalho eram determinar os valores das duas componentes da condutividade electrónica em função da pressão de oxigénio e daí retirar conclusões relativamente à química de defeitos das

composições ensaiadas. Nem um nem outro objectivo foram completamente conseguidos. A justificação para este facto poderá estar na dificuldade em assegurar o carácter perfeitamente bloqueador do eléctrodo não reversível. Em materiais com condutividades electrónicas muito reduzidas, pequenas correntes iónicas residuais poderão induzir erros significativos na interpretação dos resultados experimentais.

3.5 Medições de condutividade em corrente alterna com ponte de impedância

As medições de condutividade em corrente alterna constituem provavelmente a técnica de utilização mais vulgar na caracterização das propriedades eléctricas e electroquímicas dos materiais, tendo sido objecto de numerosos trabalhos de síntese sobre os seus limites e condições de aplicabilidade, dos quais se destaca a título de exemplo o de Rapp e Shores [51]. Neste sentido, referir-se-ão somente os aspectos essenciais relacionados com a sua aplicação no presente trabalho.

Pode-se considerar que o objectivo central da utilização desta técnica na caracterização de óxidos electrolitos sólidos foi, durante muito tempo, evitar os problemas de polarização associados ao transporte mássico. Com uma selecção adequada da frequência a utilizar nas medições, a capacidade de medir condutividades intragranulares de materiais com elevado rigor, quando aliada à capacidade de criar condições ambiente suficientemente diversificadas em termos de pressão parcial de oxigénio, constitui um poderoso meio de caracterização. Atendendo à diferente dependência das concentrações das espécies

envolvidas no transporte de carga eléctrica em relação a esta variável, a obtenção dum número significativo de resultados em diferentes condições permite a determinação dos valores separados das diversas componentes e respectivas dependências em relação à pressão de oxigénio.

No caso geral dos óxidos electrolíticos sólidos do tipo das zircónias estabilizadas, como consequência da respectiva química de defeitos, numa gama de baixas pressões de oxigénio predomina a condutividade tipo-n, exibindo uma dependência acentuada desta variável em função da pressão de oxigénio. Numa representação do logaritmo da condutividade em função do logaritmo da pressão de oxigénio, esta dependência expressa-se através duma linha de declive $-1/4$. Numa gama intermédia de pressões de oxigénio, verifica-se que a condutividade é independente da pressão, correspondendo ao domínio electrolítico do material. Esta denominada gama intermédia de pressões estende-se muitas vezes acima da pressão ambiente. Para elevadas pressões de oxigénio domina a condutividade tipo-p, sendo possível identificar na representação acima sugerida o surgimento duma linha de declive $1/4$. Lógicamente todos estes valores dependem do material considerado. A repetição deste tipo de medições para diferentes temperaturas permite obter um quadro bastante completo das propriedades do material. Patterson [43] sugeriu a construção de diagramas tridimensionais relacionando a condutividade, a pressão parcial de oxigénio, e a temperatura. Na Fig. 3.4 apresenta-se um destes diagramas, onde se evidenciam os aspectos característicos do comportamento de óxidos electrolíticos sólidos, antes referidos.

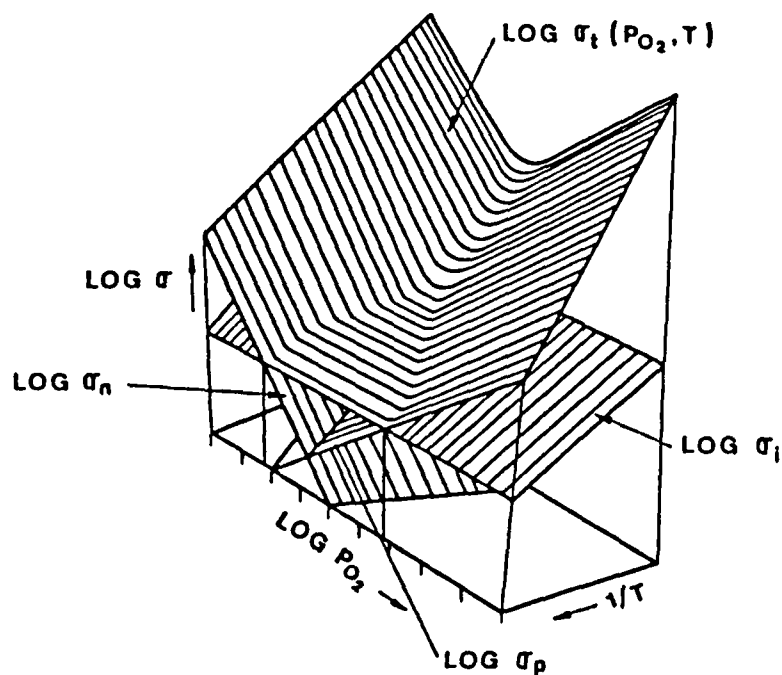


Fig. 3.4 - Diagrama tridimensional sugerido por Patterson [43] onde se evidenciam os tipos de dependências de diversas componentes da condutividade eléctrica de electrolitos sólidos e condutores mistos, em relação à pressão parcial de oxigénio e temperatura.

Sendo vantajosa a possibilidade de obter toda a informação referida recorrendo essencialmente a uma única técnica experimental, verifica-se contudo que muitos óxidos electrolitos sólidos possuem domínios electrolíticos extensos, tornando-se difícil avaliar o contributo das componentes da condutividade tipo-n e p, pois numa vasta gama de pressões de oxigénio dominará a condutividade iónica. Nestas circunstâncias, esta técnica tornar-se-á de utilidade mais reduzida. O recurso a este tipo de medições em condutores mistos revela-se sob este ponto de vista de grande utilidade, atendendo a que as diversas componentes da condutividade se tornam identificáveis numa gama mais estreita de pressões de oxigénio.

O desenvolvimento nos últimos anos, a partir do trabalho de Bauerle [55], da chamada espectroscopia de impedância aplicada à caracterização de óxidos electrolitos sólidos e condutores mistos, realçou a necessidade de escolher criteriosamente a gama de frequências a utilizar neste tipo de medições para determinar a condutividade eléctrica intragranular [56-60]. Nesta técnica, procede-se à medição das condutâncias e capacitâncias do material em análise, em função da frequência. O tratamento da informação obtida deste modo permite a descrição do comportamento do material em termos duma série de circuitos com elementos resistivos e capacitivos em paralelo. Para a generalidade dos materiais estudados verificou-se que a condutividade medida a altas temperaturas era independente da frequência entre 1 e 10 kHz, correspondendo à condutividade característica da condução intragranular. Na mesma gama de frequências mas a temperaturas mais baixas (250 a 450° C), a resistência intergranular poderá interferir nos resultados

obtidos [56]. Não tendo estado no objectivo deste trabalho proceder à aplicação desta técnica, a selecção da frequência para a medição de condutividades em corrente alterna não poderia alhear-se desta informação.

4. Realização experimental.

4.1 Preparação de pastilhas.

As técnicas experimentais utilizadas no presente trabalho exigem a preparação de pastilhas com elevada densificação, sem porosidade aberta. Admite-se normalmente como critério para este efeito que valores de densificação superiores a 92% são suficientes para assegurar a inexistência de porosidade aberta [61]. Esta exigência relativamente ao nível de densificação resulta da necessidade de impedir qualquer processo de transporte de oxigénio em fase gasosa no interior das pastilhas, que possa acentuar processos de polarização junto aos eléctrodos. Foi já referido na discussão relativa à técnica de medição da fem duma pastilha sujeita a um gradiente de pressão parcial de oxigénio, que a existência de transporte desta espécie no interior da amostra sob a forma de corrente iónica pode criar condições de difícil caracterização na interface sólido-gás. A existência de qualquer transporte em fase gasosa, a somar ao já existente sob a forma de corrente iónica, teria como única consequência agravar o efeito de polarização.

A preparação de pastilhas de óxido de ítrio puro ou de soluções sólidas do tipo agora estudado com elevado nível de densificação, tem sido conseguida por diversos autores mas em

condições experimentais extremamente exigentes. Bratton [10] sinterizou soluções sólidas de ítria com 5 a 15% de zircônia até à transparência recorrendo a atmosferas de oxigénio e temperaturas entre os 1900 e 2200°C. Tallan e Vest [7] procederam à sinterização de espécimes de ítria em vázio durante duas horas a 2300°C seguida de reoxidação em ar durante 48 horas a 1300°C obtendo 98% da densidade teórica. Berard et al. [3] obtiveram espécimes de ítria com 99,9% da densidade teórica, com prensagem a quente (cerca de 20 MPa a 1610°C) durante 15 minutos. Berard e Wilder [62,63] com discos sinterizados a 2100°C obtiveram espécimes com 94 a 97% da densidade teórica. Schieltz et al. [64] recorreram a diferentes modos de preparação de discos de ítria. Com um método de preparação envolvendo prensagem a quente, idêntico ao antes referido, obtiveram espécimes com 99% de densidade teórica. Com discos pré-prensados, sinterizados em argon a 2000°C durante uma hora obtiveram 90 a 95% de densidade teórica. Discos obtidos por enchimento, pré-sinterizados em ar a 1000°C e posteriormente em argon a 1900°C, alcançaram densidades superiores a 97% da teórica. Recentemente, Norby e Kofstad [17] prepararam espécimes de ítria por prensagem a quente (40 a 50 MPa, 1400°C) durante uma hora sob vázio num forno de grafite, obtendo densidades entre 90 e 97% da densidade teórica. As condições disponíveis para o presente trabalho excluía a partida estas soluções. Assim, tornou-se necessário optar por um processo envolvendo a formação de precursores reactivos, atendendo à alta refractariedade do material em estudo.

A técnica seleccionada foi estudada por Dole et al. [65], e

envolve a utilização de sais solúveis dos catiões intervenientes na solução sólida, co-precipitação dos hidróxidos destes catiões, lavagens sucessivas com acetona e tolueno com o objectivo de retirar a água dos hidróxidos e aumentar a sua reactividade, e finalmente, calcinação a baixa temperatura antes da conformação e sinterização. Com este processo, recorrendo a temperaturas de sinterização até cerca de 400°C inferiores às utilizadas em processos convencionais não envolvendo precursores reactivos, é possível obter níveis de densificação semelhantes. Para um conjunto de soluções sólidas envolvendo óxidos de terras raras Dole et al. obtiveram espécimes com 95% a 99% da densidade teórica, sendo estes valores superiores ao exigível pela natureza das técnicas experimentais utilizadas. Como se refere adiante, no sistema óxido de ítrio - óxido de cério foi possível obter deste modo densificações superiores a 92% de densidade teórica com temperaturas de sinterização entre 1700° e 1900°C.

A sequência completa das operações de preparação de espécimes adoptada no presente trabalho pode ser descrita do seguinte modo:

1. Preparação de soluções de cloreto de ítrio e de cloreto de cério (Alfa Products, com 99,9% de pureza).
2. Determinação das concentrações exactas destas soluções nos termos da técnica descrita por Vogel [66] para a determinação de cloretos.
3. Mistura das referidas soluções de modo a obter as proporções pretendidas dos catiões na solução sólida.
4. Co-precipitação dos hidróxidos de ítrio e cério com solução

de amônia (Merck, p.a.) com pH elevado atendendo aos diferentes produtos de solubilidade dos dois hidróxidos. Esta operação envolve a pulverização da solução contendo os cloretos sobre a solução de amônia, sujeita a agitação vigorosa.

5. Lavagens sucessivas dos hidróxidos com soluções de amônia com $\text{pH} > 9$, seguidas de decantação do líquido sobrenadante.

6. Filtragem dos hidróxidos em funil com filtro de vidro sinterizado.

7. Lavagens sucessivas com acetona e tolueno (Merck, p.a.) com o objectivo de reduzir a quantidade de água presente na mistura dos hidróxidos (que possui características tipo gel), e aumentar a reactividade do material.

8. Secagem dos hidróxidos em estufa a 110°C , seguida de desagregação em almofariz.

9. Calcinação a óxidos em mufla eléctrica durante cerca de 1h a 950°C .

10. Desagregação do produto de calcinação em almofariz seguida de peneiração através de malha fina.

11. Prensagem uniaxial em molde de aço (diâmetro = 2,5 cm) até obtenção de pastilhas resistentes ao manuseamento (cerca de 10^4 psi (70 MPa)).

12. Prensagem isostática a $2,5 \times 10^4$ psi (cerca de 170 MPa).

13. Sinterização ao ar em forno de tubo vertical de enrolamento de fio de molibdênio, a 1700°C durante 4h. Para as composições com 5% e 10% de óxido de cério, atendendo ao baixo nível de densificação conseguido com esta temperatura, procedeu-se à sinterização em forno eléctrico de indução, sob vácuo de bomba de difusão, em cadinho de tungstênio, a cerca de 1900°C . Neste caso, atendendo à redução sofrida pelas pastilhas, procede-se à respectiva reoxidação em ar a 1100°C .

Nas Fig.s 4.1 e 4.2 evidencia-se a evolução das características do material durante o processo de preparação anteriormente referido, através da apresentação de fotografias da microestrutura dos hidróxidos obtidos pelo método ATA (designação dada ao método desenvolvido por Dole et al.), e do estado final alcançado pelas amostras após o processo de sinterização.

4.2 Caracterização das amostras

A caracterização das pastilhas obtidas pelo processo descrito incidiu sobre os seguintes aspectos:

1. Confirmação da formação de solução sólida por difracção de Raios-X, com determinação de parâmetros de rede.
2. Determinação de densidades pelo método da impulsão em líquido (mercúrio).
3. Determinação da retracção na sinterização.

Atendendo à reprodutibilidade conseguida com o método de preparação, reduziu-se o processo de caracterização sistemática ao referido em 3.. Relativamente ao conjunto de parâmetros sujeitos a controle, apresenta-se na Tabela 4.1 um resumo dos resultados obtidos. Os valores de temperatura referidos entre parêntesis nesta tabela, referem-se às temperaturas de sinterização máximas utilizadas no processo de preparação dos espécimes. Os valores dos parâmetros de rede determinados encontram-se de acordo com os referidos na bibliografia para as mesmas composições [11,12].

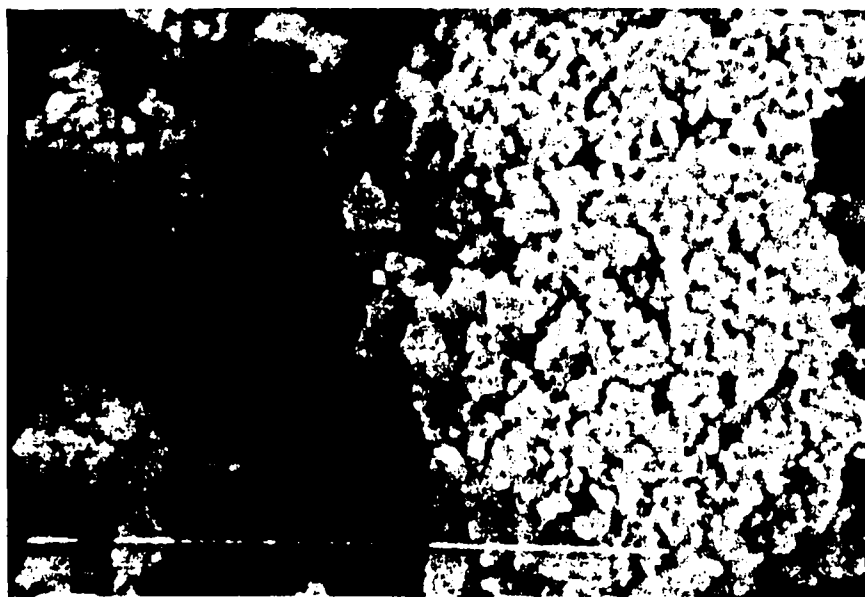


Fig. 4.1 - Fotografia evidenciando as características dos hidróxidos obtidos pelo método de preparação ATA. A composição relativa ao material fotografado corresponde a uma proporção de 95:5 entre catiões de ítrio e de cério. Aglomerados como o observado na fotografia podem ser facilmente desagregados, originando um pó fino de fácil prensagem. O intervalo entre marcas corresponde a uma distância de 1 μ m.

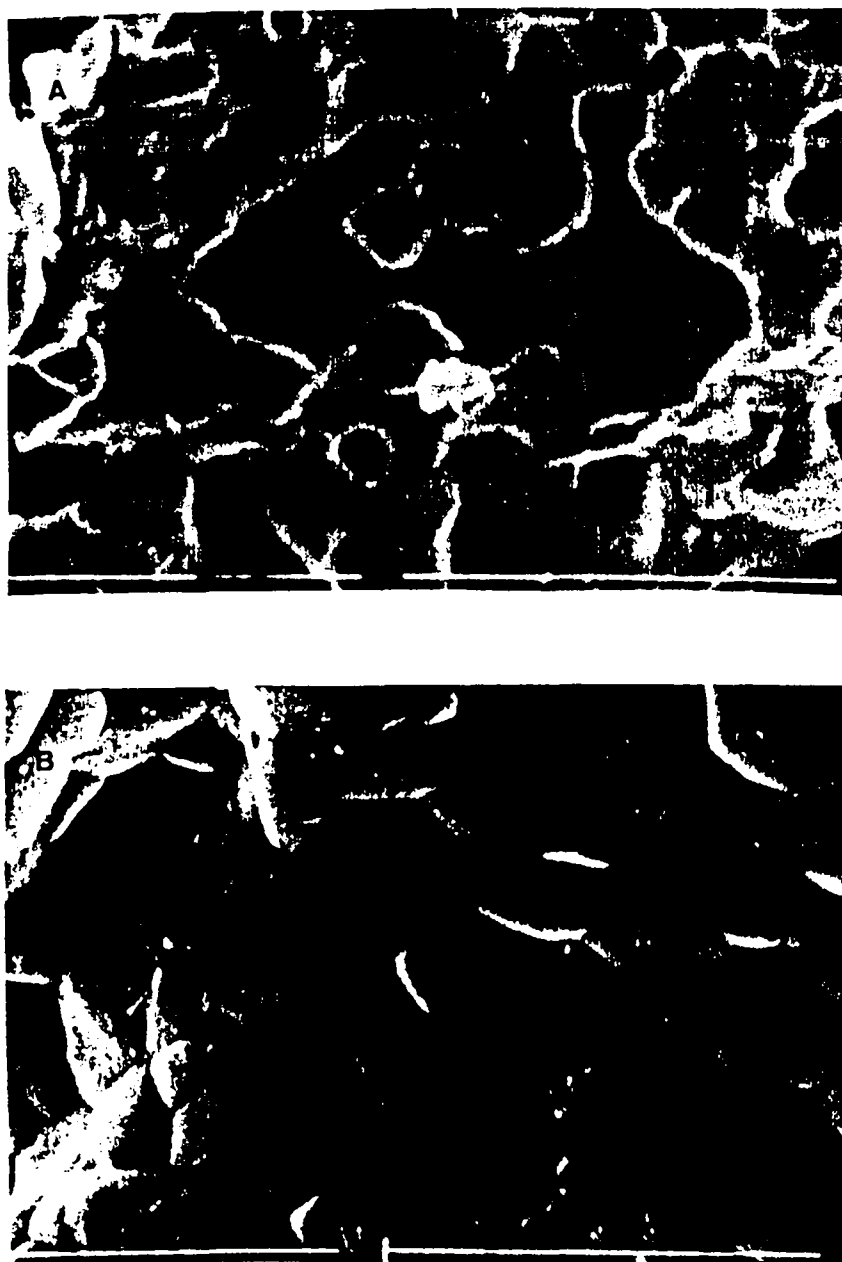


Fig. 4.2 - Microestruturas típicas de espécimes obtidos pelo método ATA após sinterização a 1700°C durante 1 (A) e 4 (B) horas. As regiões fotografadas foram identificadas em superfícies de fractura. A composição é a referida para a Fig. 4.1.

TABELA 4.1

Caracterização de pastilhas

Composição: (% catiões)	Parâmetro de rede: ($1/2 a_0, \text{\AA}$)	Densidade: (d_v -densidade teórica)	Retração: (%)
99Y, 1Ce	5,305	4,88 (96% d_v)	24 (1700°C)
95Y, 5Ce	5,317	4,88 (95% ")	23 (1900°C)
90Y, 10Ce	5,319	5,11 (98% ")	22 (1900°C)

4.3 Aplicação de electrodos

O resultado do processo de preparação de amostras consiste na obtenção de discos translúcidos com cerca de 2 cm de diâmetro e 2 mm de espessura. A utilização destes discos nas técnicas de medições eléctricas seleccionadas envolve a preparação da sua superfície com desbaste em lixas de carboneto de silício de finura progressiva (até 1000 grit). Sobre as faces preparadas deste modo procede-se à aplicação dos electrodos. Atendendo ao diferente tipo de electrodos utilizado no presente trabalho, referir-se-á em separado o respectivo modo de preparação.

Os electrodos de coexistência metal - óxido metálico são preparados na base duma mistura 20:1 em peso de metal e óxido metálico, conforme sugerido por Patterson et al. [45]. Esta mistura é sujeita a prensagem uniaxial em molde de aço com 1 cm de diâmetro. A pressão de conformação destes electrodos é a

suficiente para que os mesmos possam ser aplicados sob pressão contra as faces das pastilhas sem que se desagreguem (cerca de 100 MPa). Durante o processo de medições, os electrodos sinterizam e sofrem alguma deformação em virtude do efeito combinado da temperatura e pressão aplicada. Contudo, as deformações verificadas nos electrodos não alteraram de modo significativo as superfícies de contacto com as pastilhas. Este efeito poderia revelar-se particularmente negativo nas medições de condutividade pelo método do electrodo polarizante, já que no caso das medições de força electromotriz os resultados das medições são independentes da área de contacto dos electrodos.

A preparação dos electrodos de platina realiza-se através da aplicação de uma pasta de platina (Engelhard 6926), por pintura nas faces das pastilhas sobre um écran de área conhecida. Após secagem do ligante orgânico contido nesta pasta procede-se à sua queima a cerca de 1000°C. A aplicação de sucessivas camadas de pasta prossegue até que a resistência à temperatura ambiente entre pontos de distanciamento máximo nos electrodos seja inferior a 1 ohm.

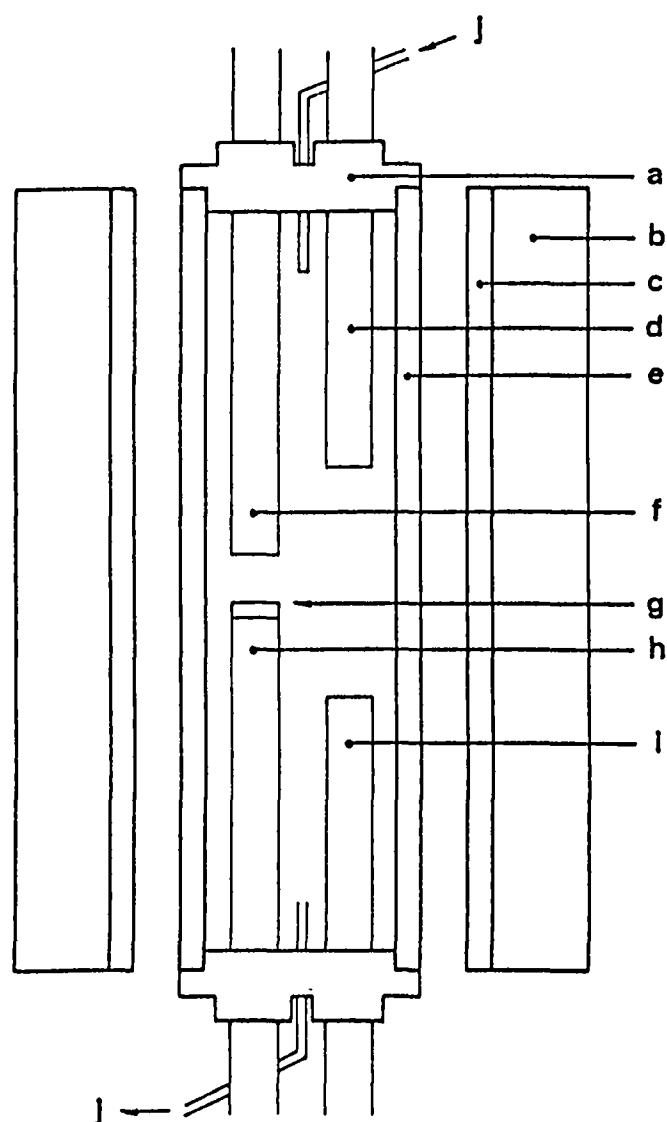
Sendo embora conhecida a variação de morfologia dos electrodos durante tratamentos térmicos a temperatura elevada (idêntica às temperaturas de medição) [67,68], e em particular a degradação da platina em condições redutoras [69], não se observou qualquer alteração nas medições de força electromotriz efectuadas, que em alguns casos duraram cerca de um mês sem mudança de pastilha. Contudo, nas medições de condutividade em corrente alterna, verificou-se a degradação significativa de um dos electrodos sujeito a condições redutoras durante um período

de cerca de uma semana. Estes dois factos evidenciam a necessidade de controlar o estado dos eléctrodos durante os processos de medição. No presente trabalho este controle centrou-se sobre a resistência dos eléctrodos à temperatura ambiente, antes e após utilização. Atendendo à elevada resistividade do conjunto de materiais estudado, considerou-se em estado operacional qualquer eléctrodo cuja resistência medida como acima se referiu, se conservasse inferior a algumas dezenas de ohm.

4.4 Dispositivo experimental

4.4.1 Forno de atmosfera controlada.

A maior parte do trabalho experimental de caracterização de propriedades electroquímicas no sistema em estudo, realizou-se num forno com atmosfera controlada cuja configuração básica foi desenvolvida por Takiar [24]. Na Fig. 4.3 indica-se esquematicamente a disposição dos elementos constituintes do forno e do tubo de trabalho. Trata-se de um forno eléctrico de enrolamento de fio de kanthal. No interior do tubo que serve de suporte ao enrolamento encontra-se o tubo de trabalho propriamente dito, de alumina impermeável, nas extremidades do qual são aplicadas flanges metálicas. As entradas e saídas deste tubo de trabalho realizam-se exclusivamente através de duas tampas metálicas, apertadas contra as flanges por parafusos. A vedação entre as tampas e as flanges metálicas é conseguida por intermédio de anéis de borracha. Em todos os restantes pontos de entrada e saída do tubo de trabalho, localizados nas tampas, procede-se a uma vedação rigorosa com recurso a anéis de



a-tampas metálicas do tubo de trabalho; b-isolamento do forno; c-tubo de alumina de suporte da resistência eléctrica para aquecimento do forno; d,i-bombas electroquímicas de ZEI; e-tubo de trabalho em alumina impermeável; f-sensor de ZEI; g-disco sujeito a medições; h-tubo de alumina impermeável para suporte do disco; j-tubos para circulação forçada de gases no forno; não se encontram representados nesta figura os termopares localizados junto do disco e do eléctrodo de referência do sensor.

Fig. 4.3 - Representação esquemática do forno de atmosfera controlada.

borracha ou colas adequadas.

Através das entradas e saídas localizadas nas tampas metálicas processa-se a introdução de diversos tubos com funções distintas: um tubo de alumina, funcionando como suporte da pastilha a analisar; um outro tubo de alumina, fechado na extremidade, incluindo o termopar (Pt-6%Rh/Pt-30%Rh) utilizado na medição e controle de temperatura no forno; um tubo de zircônia estabilizada com itria, fechado numa extremidade, funcionando como sensor de oxigénio; dois tubos idênticos a este último, actuando como bombas electroquímicas de oxigénio. Além destes tubos, através das tampas metálicas processa-se a passagem de diversos fios metálicos (Pt, de 0,25 mm de diâmetro), necessários para o transporte dos diversos tipos de sinais e correntes utilizados nas técnicas de medição.

A fixação e vedação das pastilhas ao tubo de alumina que funciona como porta-amostras no tubo de trabalho, realizou-se inicialmente com pasta de ouro. Mais tarde, atendendo à deficiente selagem conseguida, optou-se pela utilização de um anel de vidro Pyrex, que aquecido a cerca de 1100°C e sujeito a pressão entre o tubo de alumina e a pastilha, dá origem a um selo com excelentes características [25]. A esta temperatura o vidro sofre amolecimento considerável, deformando-se e aderindo às superfícies envolventes.

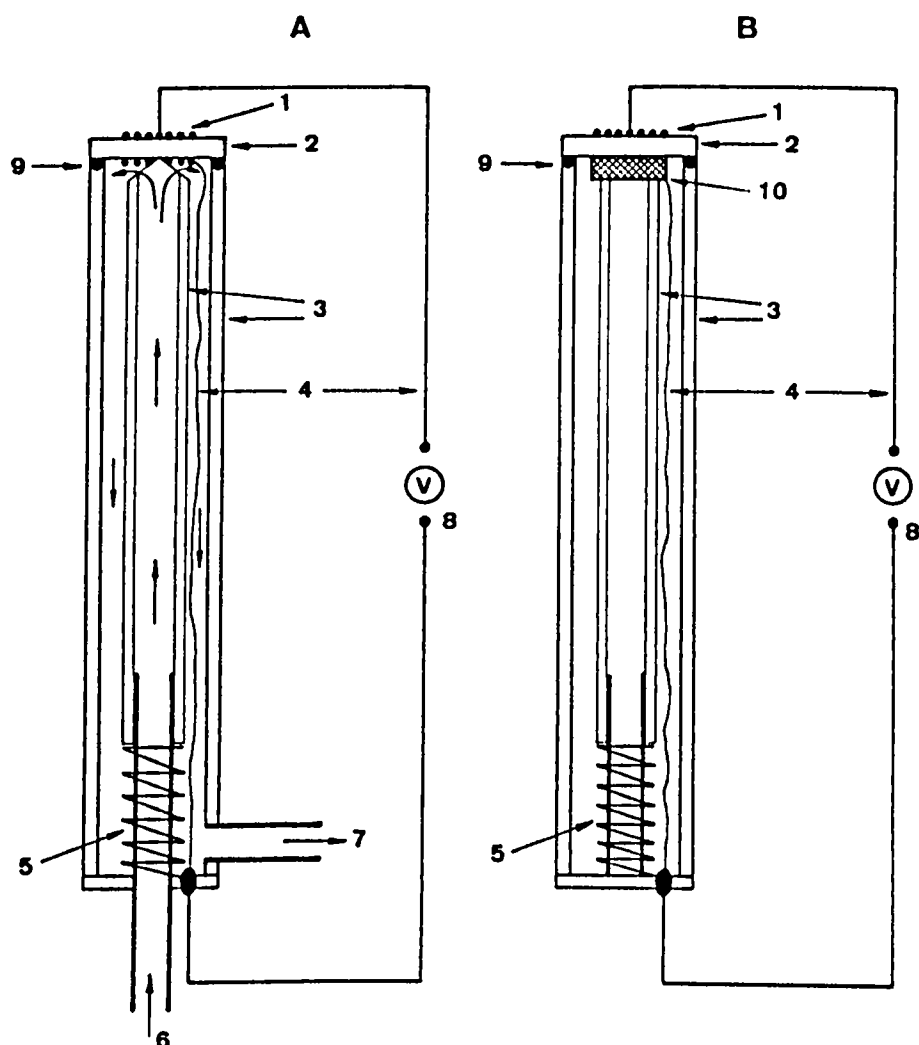
O sistema de vedação acima descrito permite separar as duas atmosferas em contacto com os electrodos interior e exterior das pastilhas (designando por electrodo interior o electrodo da pastilha que se encontra directamente em contacto com a

atmosfera do tubo de trabalho e por eléctrodo exterior o eléctrodo que se encontra exposto à atmosfera presente no tubo porta-amostras). Contudo, a separação da atmosfera em contacto com o eléctrodo exterior em relação à atmosfera ambiente exigiu soluções distintas em função do processo utilizado para fixar a pressão parcial do oxigénio junto ao eléctrodo exterior (nuns casos atmosfera gasosa com eléctrodo de platina, noutros eléctrodos de coexistência tipo metal - óxido metálico). Os arranjos experimentais utilizados com este fim, encontram-se esquematicamente representados na Fig. 4.4. Na exposição que se segue, por facilidade de expressão, designar-se-ão por forno e atmosfera do forno, o tubo de trabalho e a atmosfera no interior do tubo de trabalho, respectivamente.

4.4.2 Controle de temperatura e de atmosfera no forno.

O controle de temperatura no forno é assegurado por um controlador Eurotherm 820, que regula a potência de aquecimento na base do valor do sinal do termopar, cuja natureza já foi referida. Com este sistema de controle é possível obter condições de funcionamento constantes durante o intervalo de tempo pretendido, com oscilações de temperatura inferiores a 1°C . O enrolamento de fio de kanthal que serve de resistência eléctrica para aquecimento do forno, permite a obtenção em condições estacionárias de uma zona de 3 cm de comprimento com a diferença máxima de temperatura de 1°C .

O controle de atmosfera no interior do forno é assegurado por um controlador electrónico, cujo circuito se encontra descrito por Takiar [24]. Este controlador compara o sinal do sensor de



1-eléctrodos de Pt; 2-disco consituinte da célula; 3-tubos de alumina impermeável; 4-fios de Pt; 5-mola para manter os contactos eléctricos sob pressão; 6-entrada do gás utilizado para fixar a pressão parcial de oxigénio; 7-saída do gás; 8-voltímetro; 9-selo de vidro.

Fig. 4.4 - Representação esquemática do dispositivo experimental envolvendo o processo de medição de fem na célula electroquímica utilizando atmosferas gasosas (A) e eléctrodos de coexistência metal-óxido metálico (B) para fixar a pressão parcial de oxigénio junto do eléctrodo exterior.

oxigénio com um valor previamente estabelecido, actuando sobre a composição da atmosfera do forno através da bomba electroquímica de zircónia estabilizada com itria, retirando ou fornecendo oxigénio ao forno. O processo de aplicação de electrodos de platina no sensor e na bomba electroquímica de oxigénio é idêntico ao referido para as pastilhas de itria dopada com cêria. Atendendo à importância do processo de controle de atmosfera para o presente trabalho, descrevem-se seguidamente algumas das características mais relevantes do controlador de pressão de oxigénio.

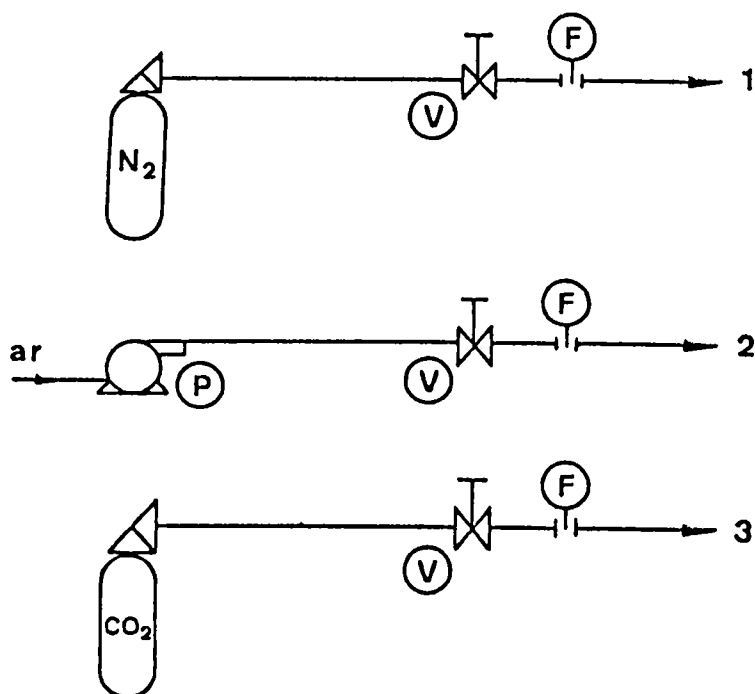
Por razões de optimização do processo de controle, o sinal do sensor é dividido pelo sinal dum termopar colocado junto ao seu electrodo de referência, após amplificação adequada dos dois sinais. Este procedimento justifica-se atendendo a que a razão entre estes dois sinais é uma função exclusiva das pressões de oxigénio junto ao electrodo de medida e junto ao electrodo de referência. Este aspecto decorre directamente da eq. (3.17). O controlador de pressão está ainda dotado das acções de controle proporcional e integral, mas as características do processo tornam inviável a utilização desta última. Este facto deve-se ao diferente comportamento do sistema em função da pressão de oxigénio, em resposta a correcções da mesma amplitude promovidas através da bomba electroquímica de oxigénio. Como consequência deste tipo de comportamento, seria indispensável promover o ajuste dos parâmetros de controle em função da gama de pressões de oxigénio a controlar. Contudo, este procedimento não se revela expedito em termos experimentais, obrigando a um estudo bastante detalhado do comportamento do sistema, que se encontrava fora do âmbito do presente trabalho. Nestas

condições, optou-se pelo recurso exclusivo ao modo de acção proporcional com ganho reduzido, que permitiu obter condições de trabalho com variações do sinal do sensor de cerca de 1 mV por hora.

4.4.3 Circuito de alimentação de gases.

No sentido de assegurar a passagem rápida da atmosfera do forno de redutora a oxidante, ou a inversa, procedeu-se à montagem de um sistema de circulação de gases, com o qual se torna possível proceder à lavagem da atmosfera do forno com gases de composição conhecida (ar, azoto, e dióxido de carbono). Este sistema de alimentação de gases é igualmente utilizado para fixar a actividade química do oxigénio junto ao eléctrodo de referência do sensor. Na Fig. 4.5 apresenta-se um esquema representativo deste sistema no seu modo normal de funcionamento.

No desenvolvimento do trabalho tornou-se necessário recorrer à utilização de azoto para fixar a actividade química do oxigénio junto dos eléctrodos de referência dos sensores. Para determinar o teor em oxigénio do azoto utilizado procedeu-se à montagem dum sensor auxiliar (num forno auxiliar), funcionando em série com o forno principal no circuito de alimentação de gases. Este sensor foi construído na base dum tubo de óxido de zircónio estabilizado com óxido de cálcio, utilizando a configuração de eléctrodo de medição tipo ponta, proposta para reduzir os efeitos de polarização [70]. O processo de aplicação dos eléctrodos de platina é idêntico ao referido anteriormente.



F-fluxímetro de precisão (0,02 a 4,5 $cm^3/s, tpn$); V-válvulas de agulha; P-compressor de ar.

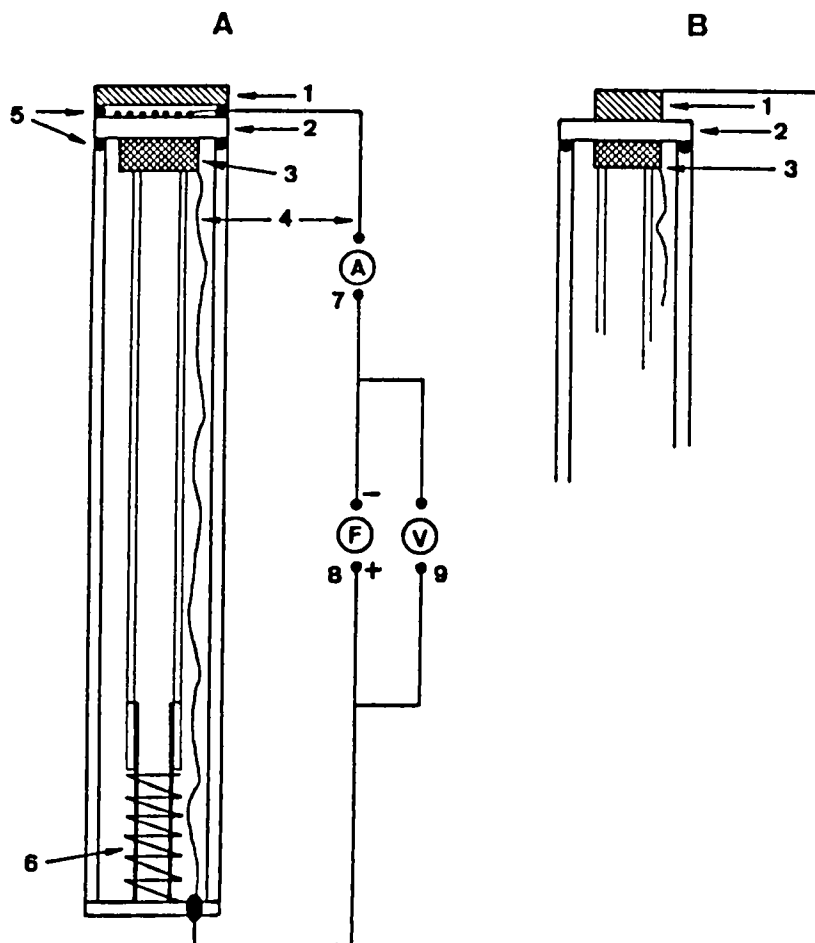
Fig. 4.5 - Esquema representativo dos circuitos utilizados na alimentação de gases ao forno e aos sensores. Além dos elementos referidos na figura, o azoto era sujeito a extracção de água e dióxido de carbono em colunas de absorção adequadas. A utilização do dióxido de carbono destinou-se exclusivamente à verificação do comportamento dos sensores em atmosferas envolvendo CO e CO_2 .

4.4.4 Medições.

As técnicas experimentais utilizadas envolveram o recurso a diverso equipamento de uso corrente em medidas eléctricas, que se refere em seguida:

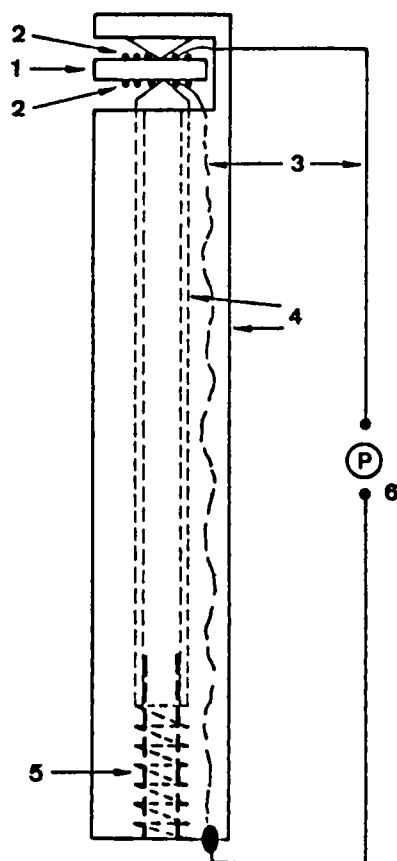
1. Multímetros Philips PM2521 e Keithley 179, e Electrómetro Keithley 616, para a medição de diferenças de potencial e correntes.
2. Ponte de Impedância Hewett Packard 4277A, para a medição da condutância das amostras em corrente alterna.
3. Fonte Philips PE 1536, como fonte de tensão constante na técnica do eléctrodo polarizante.

O recurso a aparelhos de alta impedância para medir diferenças de potencial (caso do electrómetro Keithley) tornou-se indispensável quando as amostras em análise correspondiam às composições com 1 e 2% de dopante. As pastilhas destas composições possuíam a baixa temperatura impedâncias idênticas às dos multímetros utilizados. Nestas condições as medições efectuadas com estes equipamentos envolviam erros demasiado elevados [71]. Os esquemas de ligações para efeitos de medidas eléctricas encontram-se indicados nas Fig.s 4.4, 4.6, e 4.7. O primeiro diz respeito às medições de força electromotriz em células sujeitas a um gradiente de pressão parcial de oxigénio. O segundo refere-se à técnica do eléctrodo polarizante. O terceiro corresponde à medição de condutâncias. Os esquemas de ligações referidos respeitam as observações já feitas sobre a aplicação das técnicas experimentais seleccionadas, pelo que se dispensam outros comentários.



1- disco de alumina impermeável (A) ou eléctrodo metal/óxido metálico (B); 2- disco sujeito a medições; 3- eléctrodo de referência; 4- fios de Pt; 5- selos de vidro; 6- mola para manter os contactos eléctricos sob pressão; 7- amperímetro; 8- fonte de tensão constante c.c.; 9- voltímetro

Fig. 4.6 - Representação esquemática do dispositivo experimental utilizado na medição de correntes electrónicas pelo método do eléctrodo polarizante (A- método convencional; B- método modificado, conforme referido na discussão dos resultados experimentais).



1- disco sujeito a medições; 2- electrodos de Pt; 3- fios de Pt;
4- tubos de alumina; 5- mola para manter os contactos eléctricos
sob pressão; 6- ponte de impedância.

Fig. 4.7 - Esquema representativo do dispositivo experimental
utilizado na medição de condutâncias.

5. Resultados experimentais e discussão

5.1 Introdução

A caracterização das propriedades electroquímicas de óxidos condutores iónicos envolve medições em condições ambiente bastante diversificadas no que respeita à temperatura e pressão parcial de oxigénio. A primeira condição é de fácil concretização com meios de equipamento correntes, sendo bastante elevado o rigor conseguido no controle e medição da temperatura. A segunda condição, sendo igualmente exequível, justifica uma análise cuidada sobre os limites de validade da utilização de sensores de zircônia estabilizada na medição da pressão parcial do oxigénio em fase gasosa. O motivo desta afirmação tornar-se-á mais claro na base das informações seguidamente apresentadas.

A técnica inicialmente seleccionada para a determinação dos números de transferência iónico e electrónico fundamentava-se na medição da fem em células sujeitas a diferentes pressões de oxigénio junto às suas faces, conforme referido. A eq. (3.13), anteriormente apresentada, estabelece a relação entre os valores de fem medidos na célula e as pressões de oxigénio junto dos electrodos.

O tipo de representação gráfica obtido experimentalmente com esta técnica, relacionando estas grandezas, fornece de imediato

indicações sobre as características do material em estudo, nomeadamente sobre a existência e extensão dos respectivos domínios iónico e electrolítico. A Fig. 3.2 é de algum modo elucidativa do tipo de representações que é possível obter entre os valores de fem da célula em estudo e da pressão de oxigénio. A linha correspondente à eq. (3.13) apresenta uma curvatura para pressões reduzidas de oxigénio, que é característica de um material cujo domínio electrolítico é mais reduzido que o domínio de pressões de oxigénio ensaiado. Esta curvatura resulta do crescimento da condutividade electrónica do material em condições redutoras. Se as condições experimentais permitirem atingir valores de pressão de oxigénio suficientemente elevados, a evolução da fem em função da pressão de oxigénio, apresentará igualmente uma curvatura com características idênticas ao verificado em condições redutoras. Assim, na eventualidade de o domínio de pressões de oxigénio experimentalmente acessível se estender acima e abaixo dos limites do domínio electrolítico do material em estudo, a representação gráfica obtida como referido deverá ter uma forma em "s" [72]. Se o domínio de pressões de oxigénio experimentalmente acessível estiver incluído no domínio electrolítico do material em análise, a linha obtida deverá ser simplesmente um segmento de recta.

No sentido de caracterizar de modo mais preciso o conjunto de condições disponíveis para aplicação desta técnica, importa recordar que com o dispositivo experimental utilizado, o domínio de pressões de oxigénio acessível se estende entre a pressão ambiente e cerca de vinte ordens de grandeza abaixo desta. Nestas circunstâncias, atendendo ao conhecimento existente do domínio electrolítico das zircónias estabilizadas, pode-se

concluir que o mesmo inclui o domínio de pressões de oxigénio experimentalmente acessível, pelo que deverá verificar-se a existência de uma relação linear entre o valor da fem dos sensores (de zircônia estabilizada) e o logaritmo da pressão de oxigénio sujeita a medição. Por este motivo, são gráficamente semelhantes as representações das dependências entre os valores de fem das células do material em estudo em função do logaritmo da pressão de oxigénio, ou em função da fem do sensor. No presente trabalho utilizar-se-á o segundo tipo de representação.

Tendo sido já indicadas as características previstas para a representação gráfica dos resultados experimentais, resta referir que estas se desviavam de qualquer dos casos referidos, apresentando o aspecto evidenciado na Fig. 5.1. Embora os valores extremos se dispusessem de acordo com o previsto, para valores intermédios da pressão de oxigénio afastavam-se significativamente da linha em forma de "s" obtida por ajuste dos parâmetros A e B da eq. (3.13) aos resultados correspondentes às condições mais redutoras e mais oxidantes. No sentido de identificar a origem deste desvio, substituiu-se a pastilha de óxido de ítrio dopado com óxido de cério por uma pastilha de um electrólito sólido bem conhecido, o óxido de zircónio estabilizado com 12% de óxido de cálcio. Os resultados experimentais obtidos após esta substituição encontram-se indicados na Fig. 5.2(a), podendo verificar-se no essencial o comportamento já indicado para as pastilhas do sistema em estudo. Note-se que as configurações das linhas incluídas nas Figs 5.1 e 5.2 evidenciam desvios de tipo semelhante, embora as segundas estejam representadas como a "imagem no espelho" das primeiras, e os vastos domínios electrolíticos das zircónias

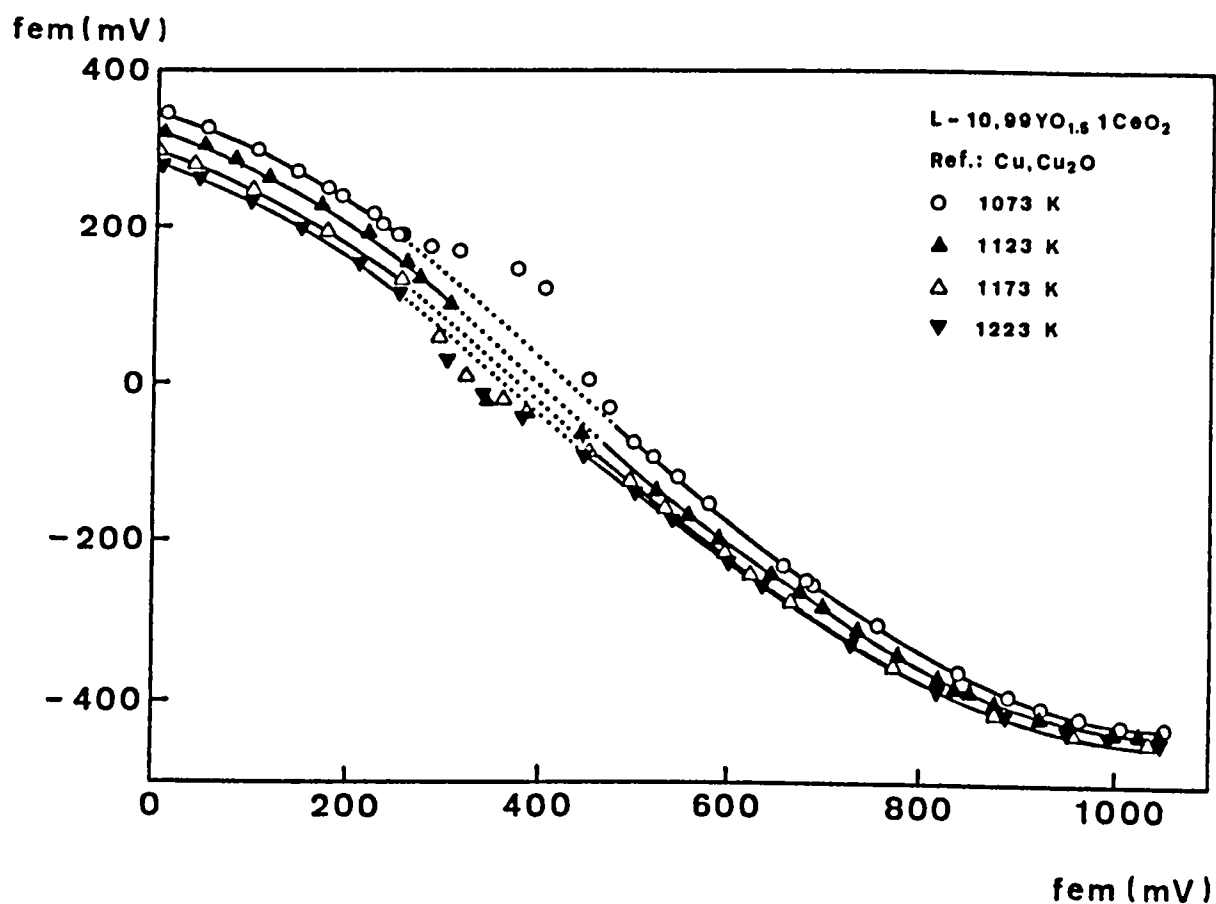


Fig. 5.1 - Relação entre a fem duma célula com base em ítria dopada com cêria, e a fem dum sensor de zircónia estabilizada. A composição do material em análise, e a mistura metal - óxido metálico utilizada para fixar a pressão de oxigénio junto do eléctrodo de referência da célula, encontram-se indicadas na figura. O sensor funciona com ar junto do eléctrodo de referência. A linha a ponteados corresponde ao comportamento previsto a partir da eq. (3.13)

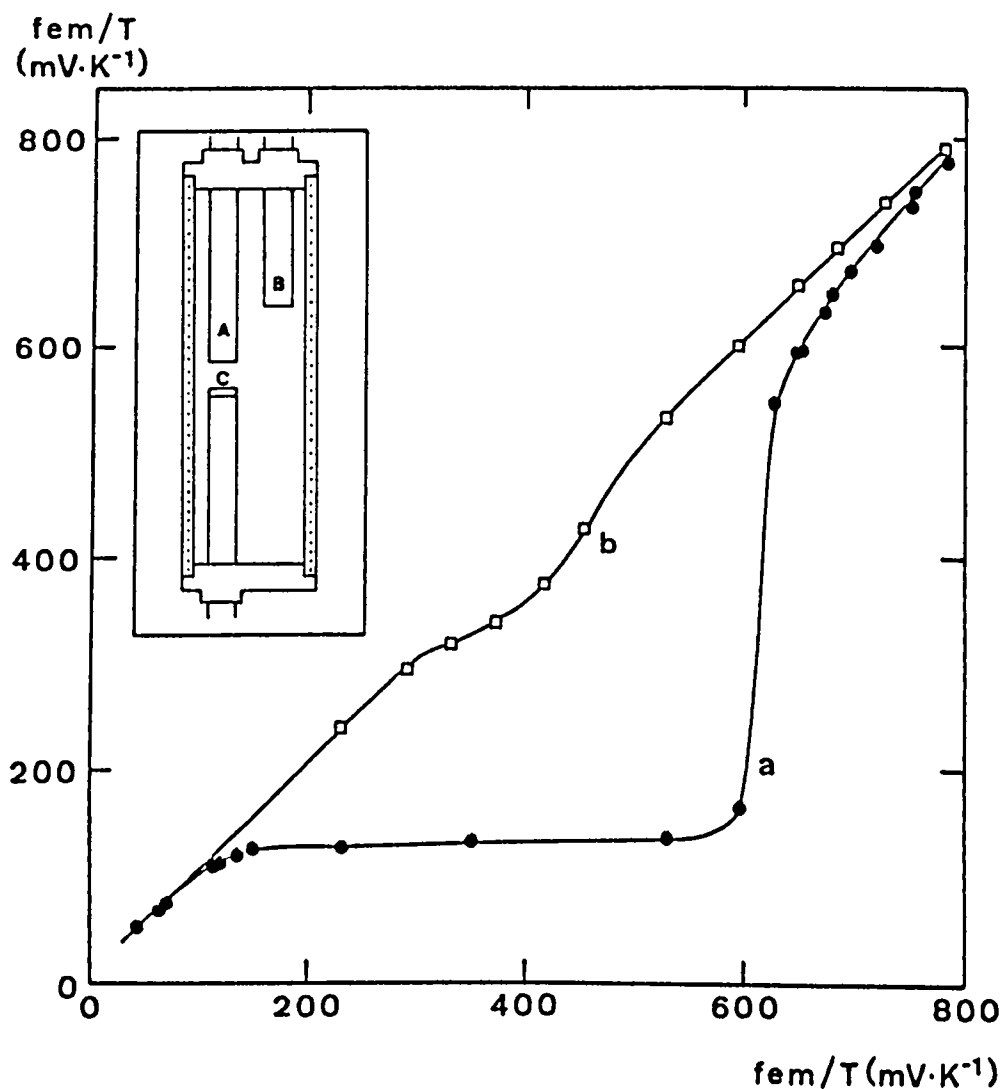


Fig. 5.2 - Relação entre os valores da fem duma célula de zircônia estabilizada com cálcia (C), e da fem do sensor de zircônia estabilizada com itria (A). A disposição dos diversos elementos no forno encontra-se esquematicamente representada no canto superior esquerdo da figura (B-bomba de zircônia). Os valores de fem encontram-se divididos pela temperatura absoluta, para permitirem a comparação entre os dois ensaios, realizados a temperaturas com algumas dezenas de graus de diferença. Pelo mesmo motivo, a curva b foi deslocada da origem.

a - Pressão de oxigénio nos electrodos de referência: $2,1 \cdot 10^{-4}$ Pa

b - Pressão de oxigénio nos electrodos de referência: 2,3 Pa

estabilizadas não permitam identificar a forma em "s" encontrada no primeiro conjunto de curvas, já que a gama de pressões de oxigénio ensaiada se encontra incluída nos referidos domínios.

A diferente disposição destes conjuntos de curvas em relação aos eixos coordenados não tem qualquer significado especial. Na realidade o sinal algébrico dos valores de fem (potencial do eléctrodo do lado direito relativamente ao eléctrodo do lado esquerdo da célula electroquímica), depende da opção feita quanto à disposição dos elementos da célula. Na técnica ensaiada, a pressão parcial de oxigénio na fase gasosa em contacto com um dos eléctrodos varia cerca de vinte ordens de grandeza num conjunto de ensaios a temperatura constante. Nestas circunstâncias, a opção pela sequência dos elementos na representação da célula electroquímica pode ser feita de diferentes maneiras. De acordo com o modo como se procedeu à representação dos resultados experimentais, no caso de células electroquímicas do sistema em estudo, o eléctrodo de referência tipo metal - óxido metálico foi adoptado como eléctrodo esquerdo. Para as células envolvendo somente misturas gasosas, o eléctrodo de referência foi adoptado como o do lado direito. Outras indicações relativas ao modo de apresentação dos resultados experimentais encontram-se referidas nas legendas das diversas figuras, quando apropriado.

Retomando a análise dos resultados experimentais apresentados na Fig. 5.2(a), note-se que estes evidenciam que dois electrdlitos sólidos funcionando como sensores, em gamas definidas de teores de oxigénio, apresentam valores de fem distintos representativos de diferentes pressões de oxigénio

junto aos respectivos eléctrodos de medição. Este comportamento é inesperado atendendo à proximidade dos elementos funcionando como sensores. Sendo embora conhecidos limites na utilização de sensores na medição da pressão parcial do oxigénio [73-80], a existência de comportamentos distintos por parte destes encontra-se em contradição com a reconhecida reprodutibilidade de resultados obtida com sensores de composição e origem distinta [81]. O comportamento observado sugeria pois a hipótese de existirem diferenças de algumas ordens de grandeza de pressão de oxigénio entre posições próximas no forno, nas condições indicadas.

A necessidade de conservar correntes elevadas na bomba electroquímica de zircónia (50 mA), para manter a atmosfera do forno em condições redutoras, evidenciava a existência de oxigénio a penetrar e circular no forno, e era compatível com a hipótese de existirem gradientes significativos de concentração de oxigénio em fase gasosa. Doutro modo seria impossível assegurar o transporte desta espécie por difusão entre os locais de penetração e saída no forno. Perante esta conclusão importava reduzir a penetração de oxigénio no sistema.

A entrada de oxigénio no forno processava-se necessariamente através dos sensores, correspondendo à corrente idrónica em circuito aberto que percorre estes elementos quando sujeitos a diferentes pressões parciais de oxigénio junto às suas faces. Além desta entrada de oxigénio no interior do forno, poder-se-ia admitir a existência duma vedação deficiente entre as pastilhas e o tubo de alumina onde estas são fixas. A entrada de oxigénio

junto a este selo poderia ocorrer por dois processos distintos, conforme foi recentemente evidenciado por Kaneko et al. [82]. Um destes processos corresponde à simples permeabilidade física do selo, associada à sua porosidade. O outro processo, associado às propriedades electroquímicas do electrólito, envolve o transporte de oxigénio através deste como corrente iónica. A corrente electrónica indispensável ao prosseguimento do processo de transporte de oxigénio no seio do electrólito pode nestas circunstâncias circular através do selo metálico. No sentido de reduzir estes dois efeitos, o selo inicialmente feito com pasta de ouro foi substituído por um selo de vidro Pyrex. Com objectivo idêntico ao da substituição do selo, reduziu-se a corrente iónica através dos sensores diminuindo a pressão parcial do oxigénio junto dos electrodos de referência. Para este efeito, substituiu-se o ar junto dos electrodos de referência, por azoto de pureza elevada (azoto tipo R, Ar Líquido). A pressão parcial de oxigénio no azoto foi medida em contínuo por um sensor auxiliar colocado em série com o forno principal. Os resultados experimentais obtidos com estas transformações revelaram uma redução significativa do desvio observado relativamente aos resultados iniciais (Fig. 5.2(b)). A relação entre o desvio dos valores de fem dos sensores e o fluxo total de oxigénio no forno ficou deste modo evidenciada.

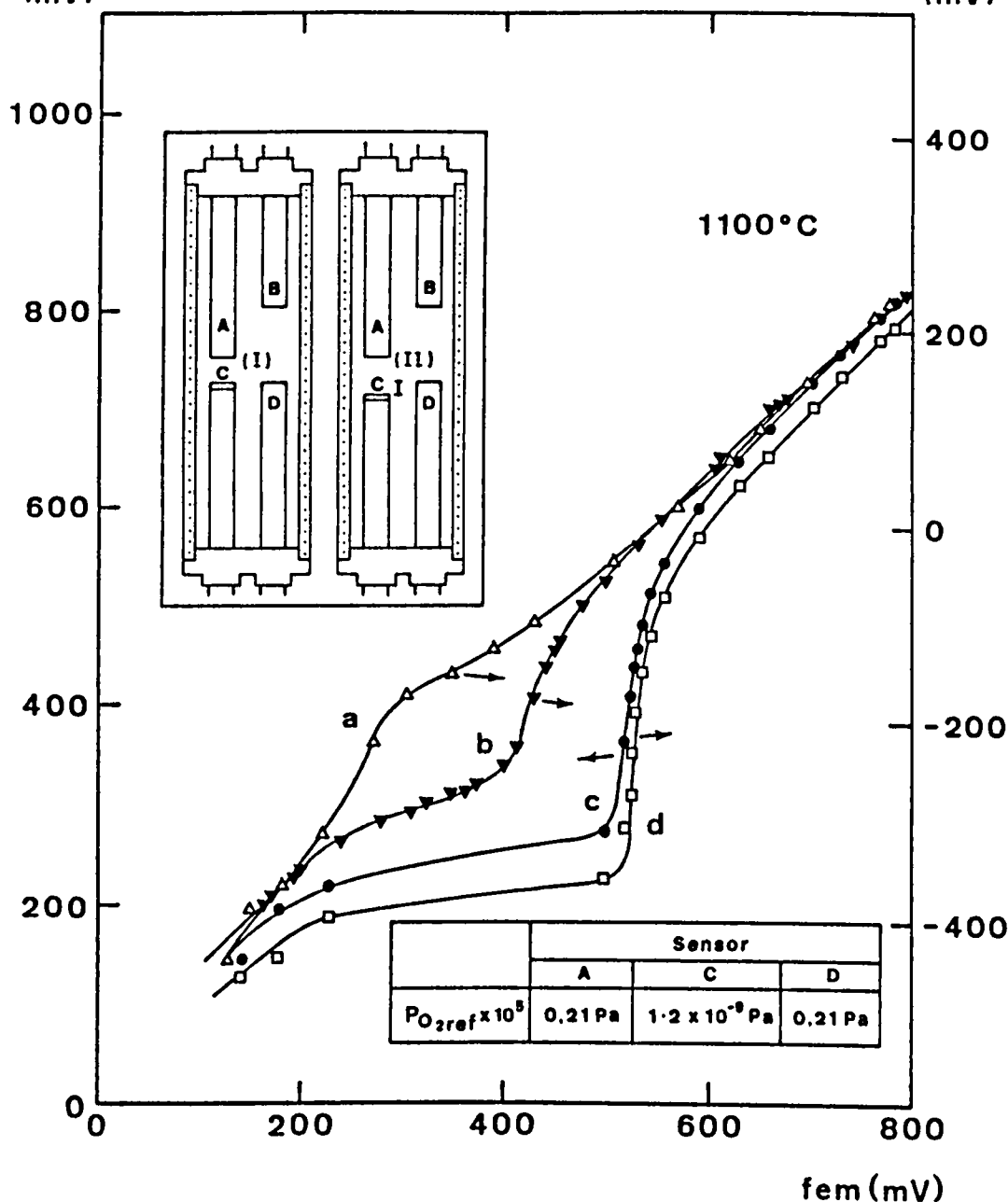
No conjunto de ensaios realizados verificou-se serem diferentes os modos como os sinais (valores de fem) dos diversos sensores evoluíam em função das condições ambiente. Na região onde estes se afastavam duma relação linear, enquanto o sinal de um dos elementos sofria variação significativa, o sinal do outro permanecia constante (este último tipo de comportamento passará

a ser designado por estado de saturação ou patamar de saturação). O fim do patamar de saturação dum elemento correspondia ao início do patamar de saturação do outro. Contudo, quer antes quer depois dos patamares de saturação, os sinais dos diversos elementos evoluíam de modo idêntico a alterações da composição da atmosfera do forno, provocadas por variações nos valores da corrente imposta à bomba electroquímica de zircónia. Este comportamento podia ser explicado pela presença de uma zona de comprimento reduzido no forno onde se verificasse uma variação brusca entre regiões de alta e baixa pressão de oxigénio. A zona de maior teor em oxigénio deveria situar-se do lado dos sensores, e a zona mais redutora do lado da bomba electroquímica de oxigénio. O deslocamento no interior do forno desta zona de variação brusca de pressão de oxigénio (ou "degrau" entre altas e baixas pressões) poderia explicar a evolução das relações entre os sinais dos diversos sensores, justificando-se o diferente comportamento destes sinais pela diferente localização dos elementos de medida segundo o sentido longitudinal no forno.

No sentido de avaliar a importância da localização dos sensores neste efeito, introduziram-se simultaneamente três sensores no interior do forno, dois pelo lado inferior do tubo de trabalho e um pelo lado superior. Dois dos sensores introduzidos (o superior e um inferior) eram essencialmente idênticos, construídos na base de tubos de zircónia estabilizada com ítria, dimensionalmente iguais, e produzidos pelo mesmo fabricante. Relativamente aos sensores introduzidos pelo lado inferior do forno, a distância entre os respectivos electrodos de medição medida na horizontal, era tão pequena quanto possível

(<1 cm). Nestas condições verificou-se novamente que todos os sensores presentes no forno evidenciavam desvios do mesmo tipo entre os respectivos sinais, como se pode ver na Fig. 5.3. Em seguida, relativamente aos dois sensores introduzidos pelo lado inferior do tubo de trabalho, procedeu-se ao deslocamento da posição de um deles segundo a direcção do eixo do forno de cerca de 0,5 cm. Os resultados obtidos antes e depois do deslocamento encontram-se igualmente indicados na Fig. 5.3. Com a mudança de posição relativa dos dois sensores localizados do lado de baixo do forno, inverteu-se a ordem pela qual os respectivos sinais entravam em estado de saturação. As diferenças de comportamento verificadas revelaram-se coerentes com a ideia da presença de um "degrau" entre altas e baixas pressões parciais de oxigénio, deslocando-se na direcção do eixo do forno. A natureza dos sensores revelou-se pouco importante nestes resultados, embora se deva ter em consideração a semelhança de propriedades dos materiais de fabrico dos sensores. Importa contudo analisar em maior detalhe as condições experimentais referentes a estas figuras.

Nestes ensaios, o sensor em posição superior no forno e um dos localizados em posição inferior, operam com ar a fixar a pressão de oxigénio junto aos eléctrodos de referência, enquanto o outro sensor inferior opera com uma mistura de Ni,NiO a exercer idêntica função. Relativamente à gama de pressões de oxigénio em que se verifica o desvio entre os sinais destes elementos, é fácil verificar que os dois sensores referidos inicialmente funcionam como fonte de oxigénio no forno, enquanto o outro opera como "bomba" retirando oxigénio do forno. Contudo, em termos comparativos, este sensor retira uma quantidade de



A,D - sensores de zircônia estabilizada com itria (comerciais);
B - bomba de zircônia; C - sensor de zircônia estabilizada com cálcia.

Fig. 5.3 - Relação entre os valores de fem dos elementos indicados esquematicamente no canto superior esquerdo da figura. Atendendo aos diferentes valores de pressão de oxigênio junto dos electrodos de referência, procedeu-se ao ajuste das diversas escalas de modo a possibilitar a comparação de resultados entre os diferentes ensaios. Em (II), a posição do sensor C foi deslocada cerca de 0,5 cm em relação a (I).

a - fem C vs fem D (I); b - fem C vs fem D (II); c - fem C vs fem A (I); d - fem D vs fem A (I).

oxigênio do forno muito inferior em ordem de grandeza à retirada por qualquer das bombas (estimável em cerca de 1000 vezes inferior). Além deste facto, pelo modo como este sensor foi construído (uma pastilha de zircônia estabilizada colocada sobre um tubo de alumina), ele será o que possui menor área exposta no interior do forno. Este aspecto é consideravelmente importante pois o oxigênio permeia (no sentido electroquímico) através de toda a superfície dos sensores, e não somente através da área onde estão aplicados os electrodos. Nestas circunstâncias, o sensor utilizando um electrodo de coexistência metal/dóxido metálico provoca uma perturbação mínima no sistema em termos de trocas de oxigênio. Relativamente aos restantes sensores localizados no forno, ele aproximar-se-á da condição de elemento de medida ideal (que não perturba o sistema), devendo somente verificar-se uma ligeira redução da atmosfera junto ao seu electrodo de medição, atendendo ao sentido da corrente iónica que circula no seu interior. Entende-se deste modo que quando este sensor se encontra exactamente ao mesmo nível no forno que o outro utilizando ar como referência, apresente valores de leitura de pressão de oxigênio correspondentes a condições mais redutoras. Contudo, ao afastar-se este sensor da bomba electroquímica, prevalece o efeito da distância do sensor à bomba. Isto poderá igualmente significar que não conseguem ser completamente anuladas entradas parasitas de oxigênio no forno, em especial junto à tampa inferior, atendendo a que o forno quente funcionando na vertical, origina o chamado "efeito de chaminé", criando uma zona de depressão do lado de baixo e uma zona de sobrepressão do lado de cima.

Do conjunto de informações já apresentadas sobre a relação

entre a evolução dos sinais de sensores em diversas condições experimentais, foi possível concluir que o valor da diferença entre os seus sinais dependia do fluxo de oxigénio entre os sensores e a bomba de zircónia. Assim, aumentando para dois o número de bombas de zircónia no forno, desde que colocadas em posições simetricamente afastadas relativamente aos sensores, o oxigénio em circulação no forno deveria dividir-se em dois fluxos com sentidos opostos. Com intensidades de corrente idênticas em ambas as bombas, o fluxo de oxigénio entre os dois sensores deveria então ser inferior ao verificado com sómente uma das bombas operacional, pelo que na presença de duas bombas a diferença entre os sinais dos sensores deveria ser inferior ao verificado no segundo caso. Esta hipótese foi confirmada em termos experimentais, conforme se evidencia na Fig. 5.4. Note-se contudo que a quase linearidade observada é a resultante dum conjunto significativo de efeitos, alguns dos quais de difícil controle, como a entrada de ar parasita no forno.

Importa resumir aqui os aspectos mais relevantes verificados experimentalmente:

1. Dois sensores fabricados na base de tubos de zircónia estabilizada com ítra, com electrodos porosos de platina, ar junto dos electrodos de referência, e colocados na proximidade um do outro, apresentam valores de fem distintos.

2. Simples mudanças de posição relativa entre sensores e/ou bombas electroquímicas de zircónia, originam diferenças na evolução dos valores de fem dos sensores.

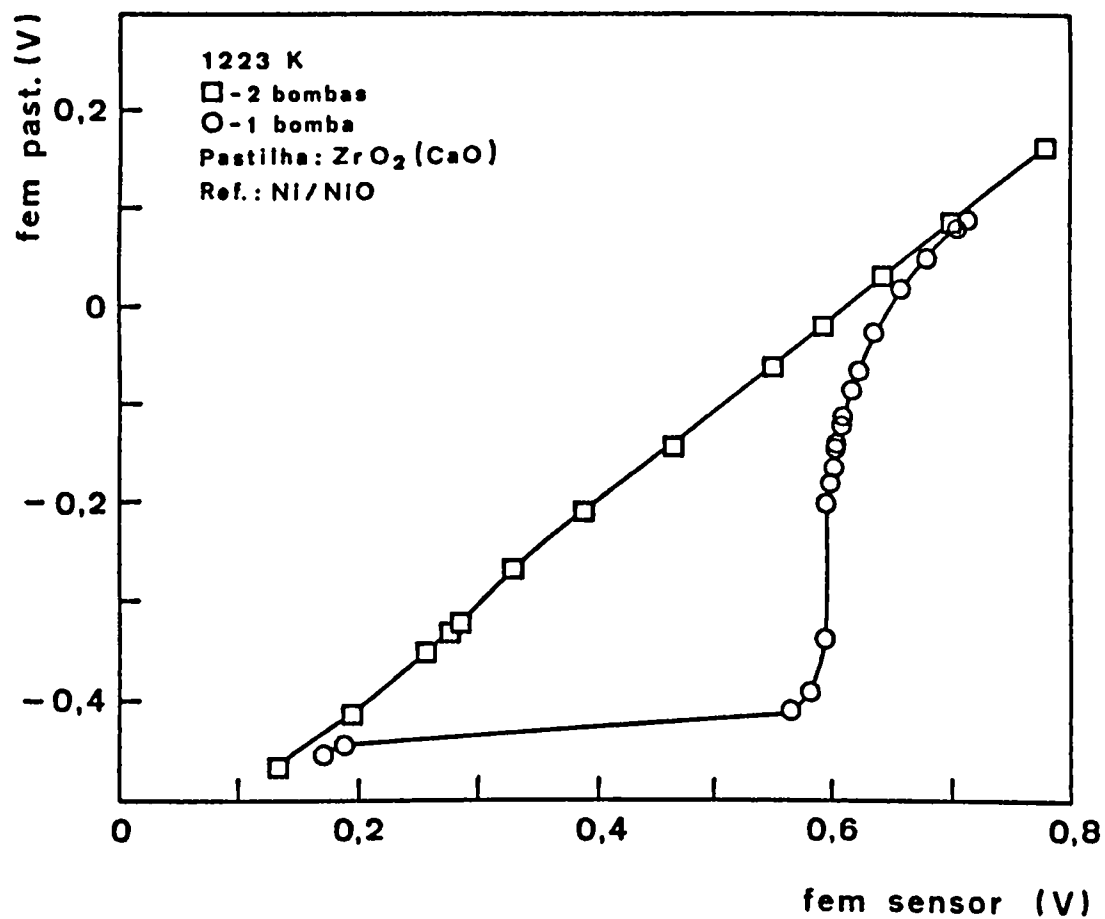


Fig. 5.4 - Relação entre os valores de fem de dois sensores (A e C, como na Fig. 5.2), na presença de uma ou duas bombas de zircônia no forno (como B na Fig. 5.2, ou simetricamente dispostas em relação ao centro do forno).

Com base nesta evidência, parece pois razoável a hipótese inicialmente formulada de os resultados experimentais obtidos resultarem da existência de diferenças significativas de pressão de oxigênio entre posições próximas no forno.

A explicação encontrada, embora adequada ao tipo de resultados obtidos, deverá igualmente sê-lo relativamente ao conhecimento existente sobre as características dos processos de transporte por difusão em fase gasosa, já que a sua verificação exige a admissão dum tipo de perfil de pressões de oxigênio no forno em estado estacionário, com configuração muito específica. Por outro lado, a possibilidade de se verificar a existência de um "degrau" no perfil de pressão de oxigênio no forno, deslocando-se em função de condições fronteira distintas, coloca novas questões por arrastamento. No âmbito do presente trabalho, a mais importante encontra-se relacionada com os próprios limites de aplicabilidade de sensores na medição da pressão parcial de oxigênio. Na realidade, admitindo que o perfil de pressões de oxigênio em estado estacionário possa ter a configuração referida, torna-se questionável qual o limite a partir do qual o valor de fem de um sensor será somente representativo do valor da pressão de oxigênio na interface electrólito/gás. Por este motivo, antes de prosseguir a abordagem dos resultados experimentais, desenvolver-se-á a questão agora apresentada, centrando a atenção no conhecimento existente sobre o comportamento de sensores de óxidos electrólitos sólidos, e o processo de transporte por difusão em fase gasosa.

5.2 Medição da pressão parcial de oxigénio com sensores de zircónia estabilizada.

Foi já referido por diversos autores verificar-se um efeito de saturação no sinal de sensores em atmosferas oxigénio + inerte, bem como uma subida abrupta do referido sinal quando a atmosfera atinge valores consideravelmente redutores [81,83,84]. A existência desta subida abrupta foi atribuída à presença de vestígios de CO e CO₂ [81]. A validade das medições feitas antes e depois da referida zona de saturação foi já aceite [85]. Contudo, não são conhecidas referências a situações onde dois sensores, localizados a curta distância (<1cm), apresentem sinais muito diferentes. A inexistência de qualquer referência a este facto, pode ser o resultado do recurso frequente a sistemas onde a pressão parcial de oxigénio é fixa através da circulação permanente duma corrente gasosa com composição conhecida.

A velocidade de transporte do oxigénio entre o electrólito e a atmosfera envolvente parece ser o factor determinante no surgimento do efeito de saturação acima referido. Em atmosferas do tipo oxigénio + inerte, para pressões parciais de oxigénio reduzidas (<0,01 Pa), este processo parece ser demasiado lento para compensar o transporte sob a forma de corrente iónica no interior do electrólito. Contudo, é geralmente aceite a existência de um microsistema onde a atmosfera e o electrólito se encontram em equilíbrio [81], sendo igualmente aceite que as limitações envolvendo medições de pressão parcial de oxigénio não são aplicáveis a misturas gasosas envolvendo pares tipo CO/CO₂ ou H₂/H₂O, a menos que estas espécies se encontrem muito diluídas [86]. A explicação para o diferente comportamento

verificado na presença e ausência das referidas espécies poderá ser encontrada nos diferentes modos de transporte de oxigénio entre o electrólito e a atmosfera nos casos considerados. Enquanto em atmosferas envolvendo exclusivamente oxigénio e um inerte, o transporte do primeiro só pode ser assegurado pelo próprio oxigénio, nos restantes casos é possível assegurar o transporte de oxigénio através das espécies que o incluem na composição.

Alguns autores têm justificado o início do palamar de saturação do sinal dos sensores em atmosferas com oxigénio e um inerte, na base de considerações relacionadas com a cinética de adsorção - desadsorção do oxigénio à superfície do electrólito [81,87]. Contudo, o modelo que suporta esta análise nunca permitiu explicar o abandono do estado de saturação por parte dos sinais dos sensores quando se atingem condições redutoras em atmosferas envolvendo misturas de hidrogénio - vapor de água, ou monóxido - dióxido de carbono.

Diversos outros trabalhos sobre a cinética do processo de eléctrodo envolvendo nomeadamente pilhas de combustível de alta temperatura, têm sugerido diferentes passos como controladores da velocidade de transporte do oxigénio entre o electrólito e a atmosfera, dependendo naturalmente de muitos factores, em particular da natureza dos materiais, composição da atmosfera, e temperatura. Apesar da diversidade de situações possíveis, admite-se actualmente a existência de dois casos distintos, relacionados com a possibilidade de a reacção electroquímica se poder processar exclusivamente na região de contacto entre as três fases (eléctrodo, electrólito, e gás) ou se poder estender

até zonas afastadas do eléctrodo. Esta última situação pode ser encontrada quando a actividade química do oxig nio   superfície do electrólito   reduzida, tornando-se a condutividade ,electrónica superficial do mesmo considerável, ou promovendo a alteração da condutividade da superfície do electrólito, nomeadamente pela introdução de dopantes [88-92]. Para que este mecanismo seja viável, torna-se igualmente indispensável que a superfície do electrólito tenha propriedades catalíticas adequadas. Quando a condutividade eléctrica superficial do electrólito   baixa, a reacção de transferência de carga tem naturalmente de se processar junto da interface electrólito - eléctrodo. Relativamente a esta situação, têm sido identificados diversos passos como controladores da velocidade da reacção de eléctrodo. Entre eles podem-se referir: a difusão em fase gasosa (em particular nos poros dos eléctrodos) [93,94]; a reacção de transferência de carga [95]; a dissociação das moléculas de oxig nio [96]; a adsorção de oxig nio [97,98]; e a difusão de oxig nio at mico no eléctrodo [99-101]. Como se referiu anteriormente, as condições experimentais, materiais, e mesmo técnicas envolvidas, são demasiado diversificadas para se poder proceder a uma comparação simples entre as respectivas conclusões. Relativamente aos trabalhos relacionados com a cinética do processo de eléctrodo em pilhas de combustível de alta temperatura, são normais condições ambiente envolvendo atmosferas bastante ricas em oxig nio (ar ou oxig nio puro), misturas gasosas ricas em combustível (mais de 5% em CO), e ainda altas densidades de corrente (superiores a 100 mA/cm²) [102-104]. Lógicamente, todas estas condições se afastam das verificadas no processo de saturação dos sinais dos sensores.

Apesar das dificuldades referidas, destes trabalhos podem-se retirar indicações úteis sobre a ordem de grandeza dos fluxos que é possível atingir em fase gasosa por difusão, em função das condições experimentais. Note-se que este processo dependerá essencialmente da composição da atmosfera, temperatura, condições fronteira de pressão parcial de oxigénio, e características geométricas do meio onde se processa o transporte. Nestas circunstâncias, a diversidade de materiais empregues será de menor importância.

Dentre os trabalhos citados, Etsell e Flengas [93] referem conseguir obter densidades de corrente superiores a 200 mA/cm² em células simétricas do tipo



Esta mesma ordem de grandeza de densidades de corrente foi atingida em células de combustível de alta temperatura, funcionando quer no modo normal (geração de corrente eléctrica), utilizando como combustível o monóxido de carbono ou o hidrogénio, quer no modo inverso (decomposição do dióxido de carbono ou electrólise da água) [102]. Em qualquer dos casos, verificou-se o recurso a correntes gasosas forçadas sobre os electrodos, embora o transporte através dos respectivos poros se processasse necessariamente por difusão. A ordem de grandeza das concentrações das espécies envolvidas no transporte do oxigénio era consideravelmente elevada, atendendo a que a pressão de trabalho era a atmosférica, e as pressões parciais das espécies envolvidas no transporte eram normalmente superiores a 10% deste valor. Nas condições referidas não foi identificado qualquer efeito de polarização associado ao transporte por difusão em fase gasosa.

Para discutir as implicações deste resultado justifica-se agora introduzir alguma informação sobre o transporte por difusão em fase gasosa.

5.2.1 A difusão de oxigénio em fase gasosa como passo controlador da velocidade da reacção de eléctrodo.

5.2.1.1 Difusão de oxigénio numa mistura com inerte.

Em estado estacionário, a difusão duma espécie segundo uma única direcção através de um meio estacionário (um sólido ou um gás estagnante, por ex.), pode ser descrita pela conhecida primeira lei de Fick

$$j_m = - \rho D \, dm/dz \quad (5.1)$$

sendo j_m o fluxo mássico da espécie considerada, D o coeficiente de difusão nas condições consideradas, dm/dz o gradiente de fracção mássica da referida espécie segundo a direcção zz' e ρ a densidade mássica local da mistura [105]. A forma equivalente da eq.(5.1) em termos molares será:

$$N = - c D \, dx/dz \quad (5.2)$$

sendo agora c a densidade (molar) da mistura e dx/dz o gradiente de fracção molar da espécie considerada segundo a direcção zz' . O fluxo N corresponde ao fluxo molar relativamente à velocidade molar média. Em termos de fluxo molar J_1 de uma substância numa mistura gasosa relativamente a um eixo de coordenadas estacionário, teremos [106]:

$$J_z = x_z \sum J_z - c D dx_z/dz \quad (5.3)$$

Analisando o caso mais simples, em que o oxigénio é a única espécie que difunde numa mistura gasosa com azoto, utilizando o valor do coeficiente de difusão do oxigénio no ar [107], extrapolando este valor para a temperatura de trabalho (1273 K) na base de processos de estimativa correntes [108], e recorrendo ao valor adequado para a densidade molar a esta temperatura, é possível recorrer à eq. (5.2) para estimar os valores de fluxo de oxigénio entre condições fronteira conhecidas admitindo que as mesmas se verificam a uma distância de 0,5 mm. Os resultados deste cálculo encontram-se expressos na Fig. 5.5. (fracção molar do oxigénio no ar = 0,21, e na outra fronteira variável) Convertendo estes valores de fluxos molares de oxigénio em densidades de corrente equivalentes, atendendo às proporções das espécies envolvidas na reacção de eléctrodo, conclui-se que para condições redutoras junto à interface eléctrodo-electrolito, o fluxo gasoso de oxigénio pode compensar densidades de corrente superiores a 10 A/cm². Este valor poderá estar sobreestimado atendendo a que a área útil para transporte gasoso será condicionada pela porosidade do eléctrodo. Nestas circunstâncias, poder-se-á avaliar num factor de 10 a razão entre o valor acima indicado e o valor real. Ainda nestas condições seria possível assegurar facilmente as densidades de corrente referidas pelos autores antes citados, sem que se verificasse qualquer efeito significativo de polarização por difusão.

Na Fig. 5.6 apresentam-se duas fotografias evidenciando as

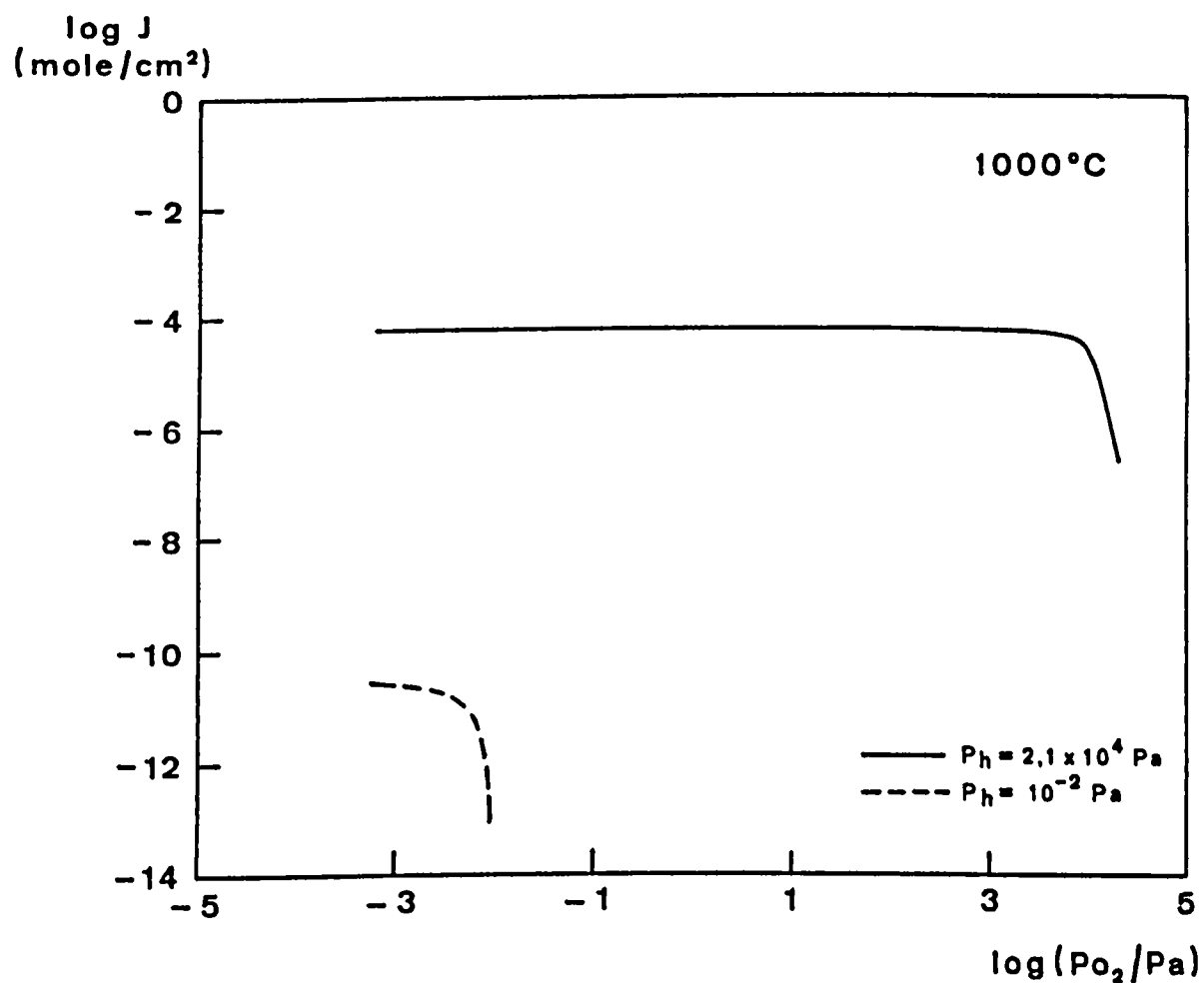


Fig. 5.5 - Valores de fluxo de oxigênio por difusão em fase gasosa, entre uma pressão de oxigênio fixa (P_h) e uma variável, calculados com base na eq. (5.2).

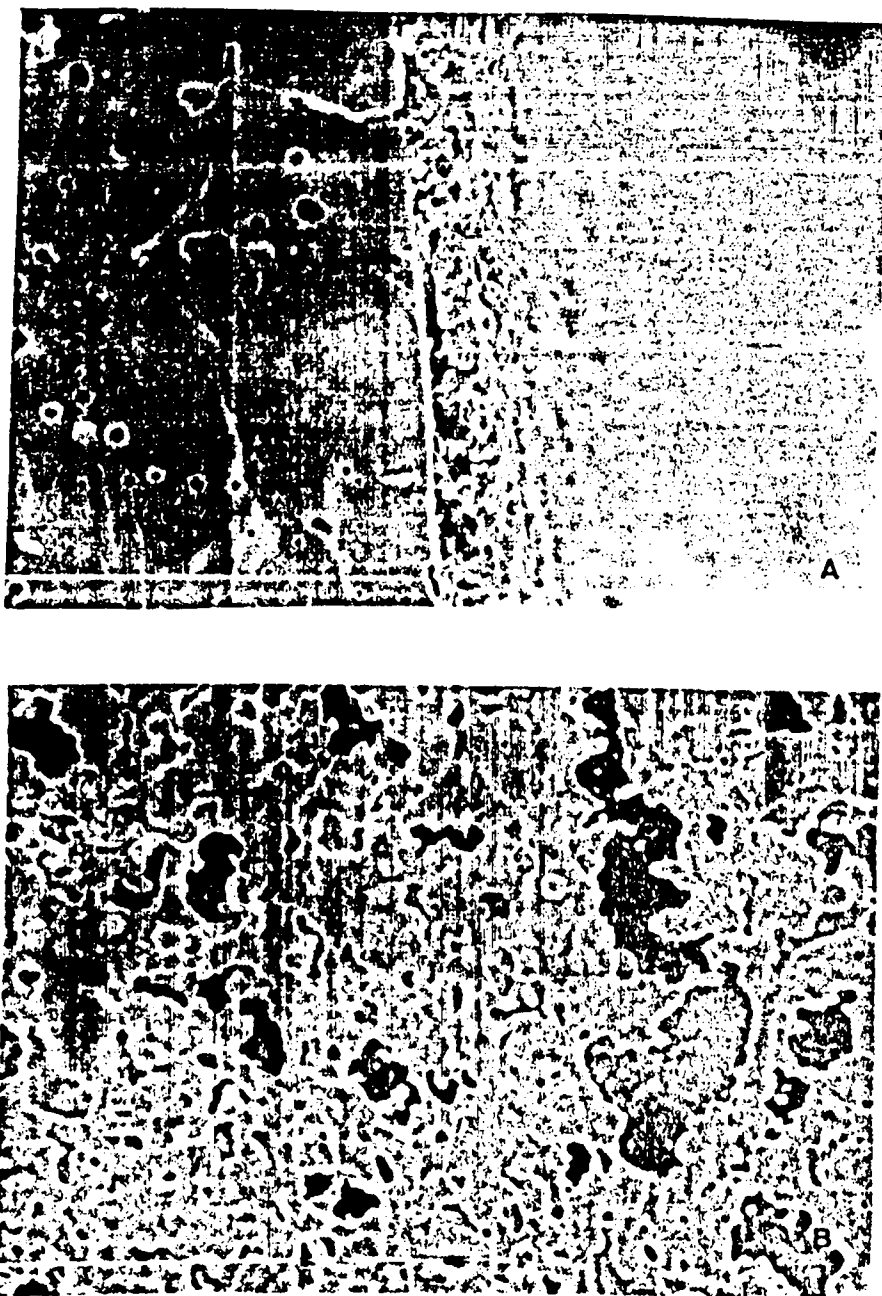


Fig. 5.6 - Fotografias de imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento, evidenciando as características dos electrodos porosos de platina utilizados no presente trabalho. (O intervalo entre marcas corresponde a 1 μm)

A - vista em corte

B - vista de frente

características dos electrodos porosos de platina utilizados no presente trabalho. Relativamente à fracção de área disponível para transporte gasoso, verifica-se que o seu valor corresponde de modo aproximado à avaliação feita. Quanto à espessura do electrodo, revela-se inferior ao valor da espessura da camada fronteira anteriormente referido. Note-se contudo que a tortuosidade do caminho no interior do electrodo implica que o percurso por difusão seja superior à espessura do electrodo. Finalmente, a identificação da dimensão da camada fronteira com a espessura do electrodo não é necessariamente exacta, embora seja razoável admitir que o efeito de polarização associado ao processo de transporte em fase gasosa se concentre na região onde a secção útil é mais reduzida. Este aspecto será retomado mais adiante.

As características dos electrodos utilizados nos sensores, antes descritas, deverão permitir avaliar a possibilidade de o processo de difusão em fase gasosa ser responsável pelo efeito de polarização identificado nas medições, já que se pode estimar o valor máximo de fluxo de oxigénio que é possível assegurar nas condições correspondentes ao início do efeito de saturação. A pressão do oxigénio junto ao electrodo de medida será nestas condições de cerca de 0,01 Pa. Recorrendo ainda à Fig. 5.5, e considerando a curva que se refere a esta condição fronteira, pode-se verificar que o fluxo de oxigénio em fase gasosa nestas condições atingirá valores equivalentes a cerca de 0,01 mA/cm². Admitindo mais uma vez que o electrodo pode bloquear uma fracção significativa da área de acesso à superfície do electrodito, concluir-se-á estar exactamente na ordem de grandeza das densidades de corrente em circuito aberto para um sensor

trabalhando com ar junto do eléctrodo de referência, e com a atmosfera referida junto do eléctrodo de medida (conferir para este efeito os valores indicados na Fig. 3.3). A redução de uma ordem de grandeza na pressão parcial de oxigénio junto ao eléctrodo de medida originará imediatamente o surgimento do efeito de saturação no sinal do sensor, pois o transporte de oxigénio em fase gasosa já não conseguirá compensar o transporte sob a forma de corrente iónica no seio do sensor. Esta explicação revela-se coerente com algumas observações experimentais sobre o comportamento destes elementos. Hammou [49] verificou existir uma forte dependência entre os valores da fem de um sensor e o caudal da corrente gasosa em contacto com o eléctrodo de medida. Para atmosferas ricas em oxigénio a dependência era nula, mas para valores de pressão de oxigénio de cerca de 1 Pa e inferiores, esta dependência atingia o seu máximo. Esta observação permite concluir que pelo menos em alguns casos a camada fronteira se estende para fora do eléctrodo, pois o aumento de velocidade da corrente gasosa sobre o eléctrodo de medida normalmente reduzirá a espessura desta camada, e como tal aumentará o gradiente de concentração, permitindo a redução do efeito de polarização por difusão.

Abordado de modo aproximado o efeito de saturação da fem dos sensores em condições específicas de pressão de oxigénio, com base nas características do processo de transporte de oxigénio em fase gasosa por difusão, justifica-se analisar em maior detalhe outras condições relativamente às quais é distinto o comportamento dos sensores. Em particular, importa discutir o efeito da presença de espécies envolvidas em reacções em fase homogénea a alta temperatura com o oxigénio, como se verifica

com o CO e o CO₂.

5.2.1.2 Difusão de oxigénio numa mistura gasosa incluindo CO e CO₂.

Nas condições agora em análise, o fluxo molar das diversas espécies é dado pela eq. (5.3). No caso duma mistura tipo CO + CO₂, temos três espécies a considerar, o O₂, o CO, e o CO₂, pelo que a aplicação da eq. (5.3) ao conjunto das três espécies, nos conduz a

$$J_{O_2} = a_{O_2} \cdot \sum J_i - c D da_{O_2}/dz \quad (5.4)$$

$$J_{CO_2} = a_{CO_2} \cdot \sum J_i - c D da_{CO_2}/dz \quad (5.5)$$

$$J_{CO} = a_{CO} \cdot \sum J_i - c D da_{CO}/dz \quad (5.6)$$

onde as actividades químicas substituem as fracções molares. Esta substituição pressupõe que a actividade dos gases puros à mesma pressão e temperatura será unitária.

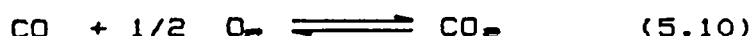
A resolução do sistema de equações apresentado implica a consideração de algumas condições adicionais, adequadas às características do processo

$$J_{CO} = - J_{CO_2} \quad (5.7)$$

$$a_{CO} + a_{CO_2} + a_{O_2} = 1 \quad (5.8)$$

$$K = a_{CO_2} / (a_{CO} \cdot a_{O_2}^{1/2}) \quad (5.9)$$

A eq.(5.7) resulta da inexistência de produção ou consumo de carbono no sistema, a eq.(5.8) equivale à inexistência de variações na actividade total do sistema e, finalmente, a eq. (5.9) pressupõe o equilíbrio em todos os pontos da reacção:



sendo K a respectiva constante de equilíbrio termodinâmico. Atendendo a que o fluxo atômico de oxigénio será o resultado do contributo das diferentes espécies envolvidas no seu transporte, teremos:

$$J_O = 2.J_{CO_2} + 2.J_{O_2} + J_{CO} \quad (5.11)$$

Incorporando as eq.s (5.4) a (5.9) em (5.11), separando variáveis e integrando, teremos finalmente:

$$J_O \cdot L = 2cD_{O_2} \ln(1-a_{O_2}) + 2c(D_{O_2} - D_{CO})(q - \ln q)/K^{\frac{1}{2}} + \\ + cD_{CO} \left[\frac{1}{q} + a_{O_2}^{1/2}(q+1)/(q \cdot K) - 2(\ln q)/K^{\frac{1}{2}} \right] \Big|_{a_{O_2}''}^{a_{O_2}'} \quad (5.12)$$

sendo $q = (1 + K \cdot a_{O_2}^{1/2})$, e L a distância entre os pontos de alta e baixa actividade química de oxigénio. Os valores de actividade química de oxigénio indicados no segundo lado da relação (5.12), referem-se aos limites de integração adequados.

Antes de analisar as implicações para a presente discussão do resultado agora obtido, proceder-se-á à abordagem dum outro caso que permite complementar esta análise.

5.2.1.3 Difusão de oxigénio numa mistura gasosa envolvendo CO, CO₂ e um inerte.

Em condições de trabalho correntes, a quantidade de monóxido e dióxido de carbono presente na atmosfera é muito pequena, desde que não se verifique a sua introdução intencional. Justifica-se por isso analisar o efeito da diluição destes gases num inerte. O tratamento deste caso especial exige a consideração de algumas condições adicionais:

i. Inexistência de fluxo do gás inerte

$$J_i = 0 \quad (5.13)$$

ii. Inexistência de variações de actividade total do sistema (equivalente à condição já anteriormente considerada)

$$a_i + a_{co} + a_{o_2} + a_{co_2} = 1 \quad (5.14)$$

Admitindo como iguais os coeficientes de difusão do oxigénio e do azoto na mistura gasosa, aproximação razoável atendendo ao conhecimento existente dos valores destes parâmetros, é possível atingir uma expressão idêntica à eq.(5.12), que explicita o fluxo de oxigénio atómico em função das variáveis já consideradas anteriormente, e ainda de uma constante K_{d1} , que quantifica o grau de diluição da mistura no gás inerte:

$$K_{d1} = (a_{co} + a_{co_2}) / (a_i + a_{co} + a_{co_2}) \quad (5.15)$$

Nestas condições o fluxo será dado por:

$$J_{O_2} L = 2cD_{O_2} \ln(1-a_{O_2}) + 2cK_{O_2} (D_{O_2} - D_{CO}) (q - \ln q) + \\ + cK_{O_2} D_{CO} \left[\frac{1}{q} + a_{O_2}^{1/2} \frac{(q+1)}{(K \cdot q)} - \frac{(2 \ln q)}{K} \right] \Big|_{a_{O_2}''}^{a_{O_2}'}$$

(5.16)

5.2.2 Análise do comportamento de sensores de zircónia na medição da actividade química do oxigénio.

Conforme já foi referido, em estado estacionário o oxigénio que atinge a face de um sensor em equilíbrio com a atmosfera mais redutora deverá ser transportado para fora da interface electrólito - gas. O fluxo atómico de oxigénio em fase gasosa deverá então estar relacionado com a corrente iónica por

$$J_O = I_O / (2 S f F) \quad (5.17)$$

sendo

J_O - Fluxo atómico de oxigénio.

I_O - Corrente iónica no sensor em circuito aberto.

f - fracção da superfície (S) do electrólito, livre para a libertação do oxigénio.

A quantidade de oxigénio que atravessa um electrólito sólido sujeito a diferentes actividades químicas de oxigénio junto às suas faces pode ser calculada a partir da corrente iónica que percorre o referido electrólito em circuito aberto. Esta

situação corresponde à condição normal de funcionamento de um sensor e foi já abordada no Cap. 3. Fixando o valor da actividade química do oxigénio junto ao eléctrodo de referência de um sensor, e igualando os fluxos de oxigénio representados pelas eq.s (5.12) e (5.17), obtém-se uma relação entre a actividade química do oxigénio na interface electrólito - gás (correspondente ao valor de fem no sensor), e a actividade química do oxigénio à distância L dessa mesma interface. Os resultados de cálculos efectuados com base em valores conhecidos ou estimados [1,108] dos parâmetros envolvidos nas equações referidas anteriormente, encontram-se representados graficamente na Fig. 5.7. No Apêndice C lista-se o programa utilizado neste cálculo bem como os valores dos diversos parâmetros envolvidos.

Tomando por base esta figura, verifica-se que na ausência de inerte a relação entre a actividade química do oxigénio no sensor e a uma distância L é linear no domínio considerado, facto aliás esperado visto ser este um dos processos utilizados para fixar a actividade química do oxigénio em fase gasosa.

Na Fig. 5.7 incluem-se ainda os resultados obtidos com a inclusão do factor de diluição K_d , ou, mais exactamente, recorrendo às eq.s (5.16) e (5.17) em termos idênticos ao antes feito com as eq.s (5.12) e (5.17). A análise simultânea destas curvas com as das evoluções das actividades químicas das diversas espécies em função da actividade química do oxigénio e da diluição no inerte, representadas na Fig. 5.8, revela aspectos dignos de nota.

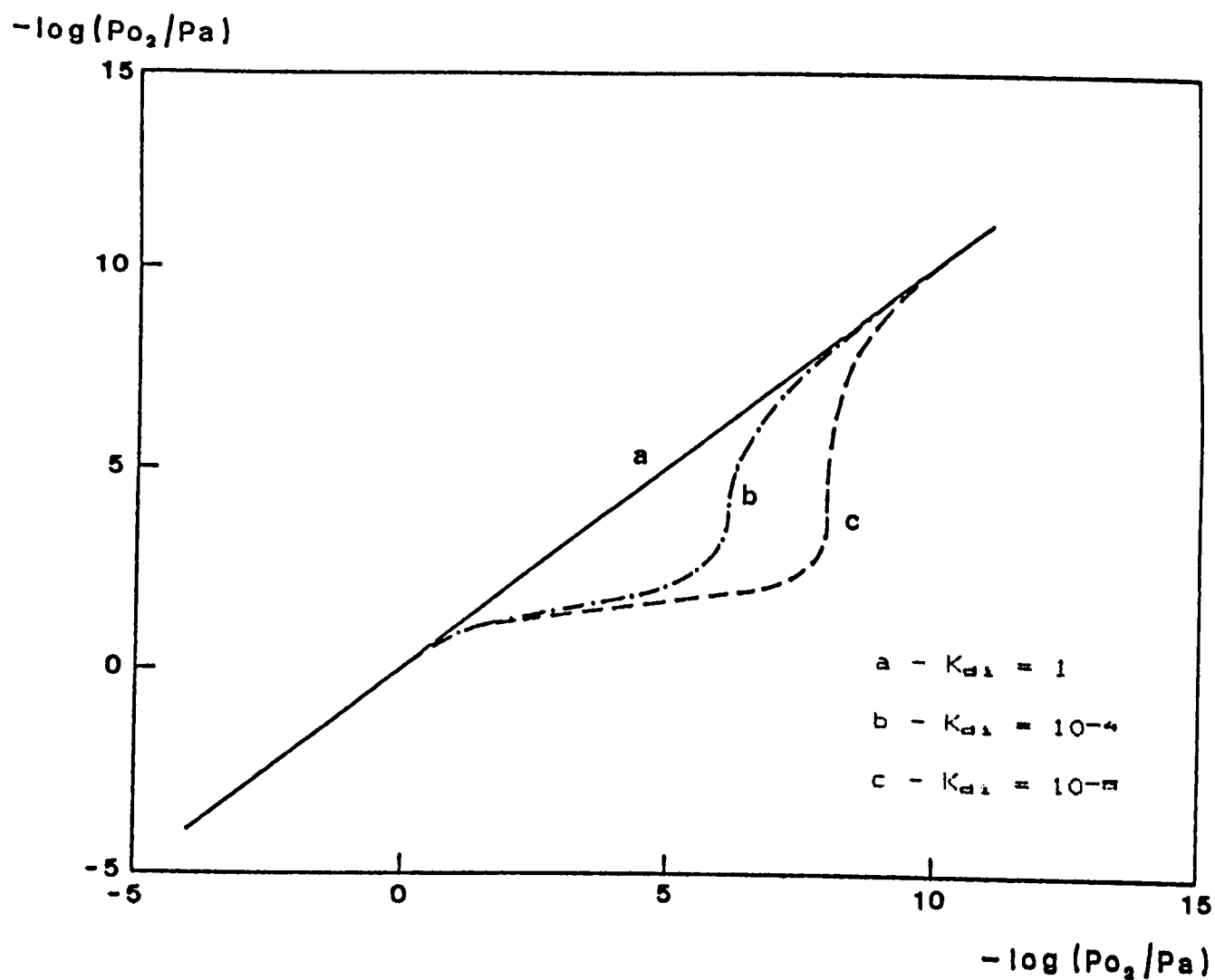


Fig. 5.7 - Relação entre os valores da pressão de oxigénio no sensor (eléctrodo de medida) e a uma distância fixa da interface electrólito-gás, obtida com base nas relações (5.12), (5.16), e (5.17). Os valores e método de cálculo utilizados encontram-se indicados no Apêndice C. K_{d1} encontra-se definido no texto (eq. (5.15)).

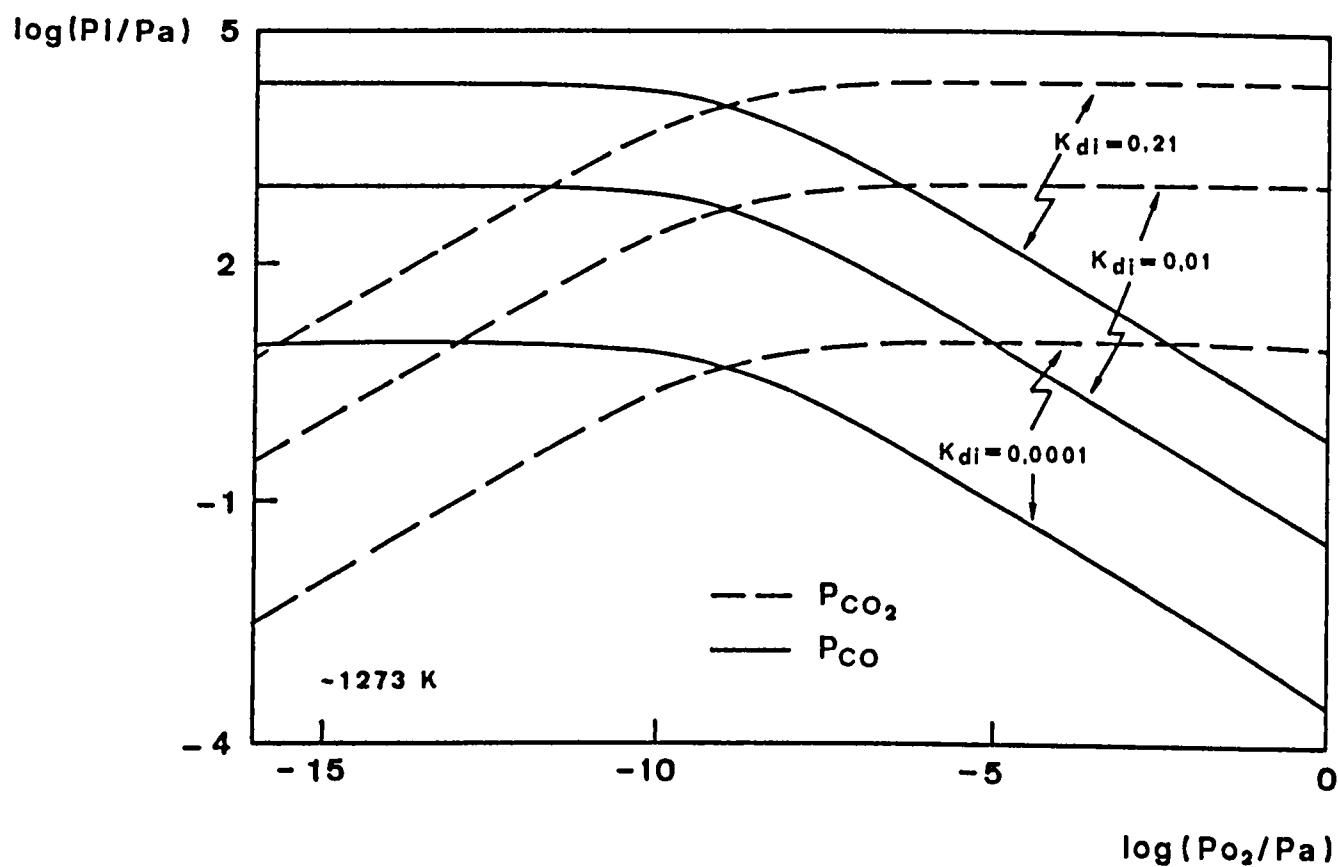


Fig. 5.8 - Relação entre os valores das pressões parciais de oxigênio e de monóxido e dióxido de carbono, em misturas gasosas com diferentes níveis de inerte.

Para atmosferas com concentrações elevadas de oxigénio ou do par CO-CO_2 , o sinal do sensor é representativo da composição da atmosfera envolvente (esta gama de concentrações designada como elevada corresponderá a pressões parciais superiores a cerca de 0,1 Pa). Para valores extremos de actividade química de oxigénio, verifica-se uma das condições antes referidas. Em atmosferas oxidantes, as concentrações de oxigénio e de dióxido de carbono são elevadas, sendo contudo reduzida a de monóxido de carbono. Em atmosferas redutoras, a concentração de oxigénio livre é baixa, mas são elevadas as concentrações das outras duas espécies. No primeiro caso, o transporte de oxigénio entre o electrólito e a atmosfera será feito principalmente através das moléculas de oxigénio. Os valores máximo e mínimo de concentração de oxigénio ao longo de todo o percurso de difusão serão próximos. O gradiente de concentração de oxigénio necessário para assegurar o transporte desta espécie para longe da superfície do electrólito, pode ser alcançado sem alterações na ordem de grandeza da concentração de oxigénio ao longo do percurso de difusão.

Numa gama intermédia de actividades de oxigénio, nem a concentração de oxigénio livre, nem as concentrações das duas outras espécies são suficientes para obter o efeito antes referido. Observando a Fig. 5.8, verifica-se que a actividade do CO vai crescendo lentamente com a evolução para condições redutoras. Neste caso é igualmente possível assegurar o transporte de oxigénio por difusão, mas à custa de variações de ordem de grandeza de concentração ao longo do percurso de difusão. Finalmente, em condições redutoras, atingir-se-á uma concentração de monóxido de carbono tal que a sua pressão

parcial ultrapasse o valor já referido de 0,1 Pa. Assim, se em todo o percurso de difusão as condições forem redutoras, com os valores de concentração de monóxido e dióxido de carbono acima deste mínimo, será novamente possível obter leituras no sensor representativas do valor do teor em oxigénio ao longo desta distância. Neste caso, o oxigénio está a ser transportado como constituinte duma outra espécie, o CO_2 , sendo o fluxo de CO, em sentido oposto ao desta espécie, que assegura a continuidade do processo de transporte. O efeito da presença do inerte, mesmo em atmosferas envolvendo o par CO- CO_2 , torna-se assim evidente pela observação da Fig. 5.8. O valor de actividade química de oxigénio para o qual a concentração de CO atinge o mínimo já referido, desloca-se para valores tanto mais redutores quanto maior o teor em inerte da atmosfera.

Para complementar esta análise considere-se ainda a solução obtida a partir da eq. (5.16) para a evolução do perfil de actividade química do oxigénio entre dois pontos a uma distância fixa, quando ambas as condições fronteira vão evoluindo no sentido de atmosferas mais redutoras (Fig. 5.9). Os valores de fluxo de oxigénio utilizados no presente cálculo referem-se mais uma vez aos correspondentes à corrente iónica no interior de um sensor, com ar junto do eléctrodo de referência. Nesta figura evidencia-se o modo como se processa a evolução do perfil de actividade do oxigénio. Em atmosferas com um teor mínimo desta espécie ($P_{\text{O}_2} > 0,1$ Pa), o valor da actividade química do oxigénio é praticamente constante ao longo de toda a distância considerada. Contudo, quando a actividade de oxigénio diminui, verifica-se o aparecimento de um "degrau" cuja localização exacta depende das condições fronteira. As zonas

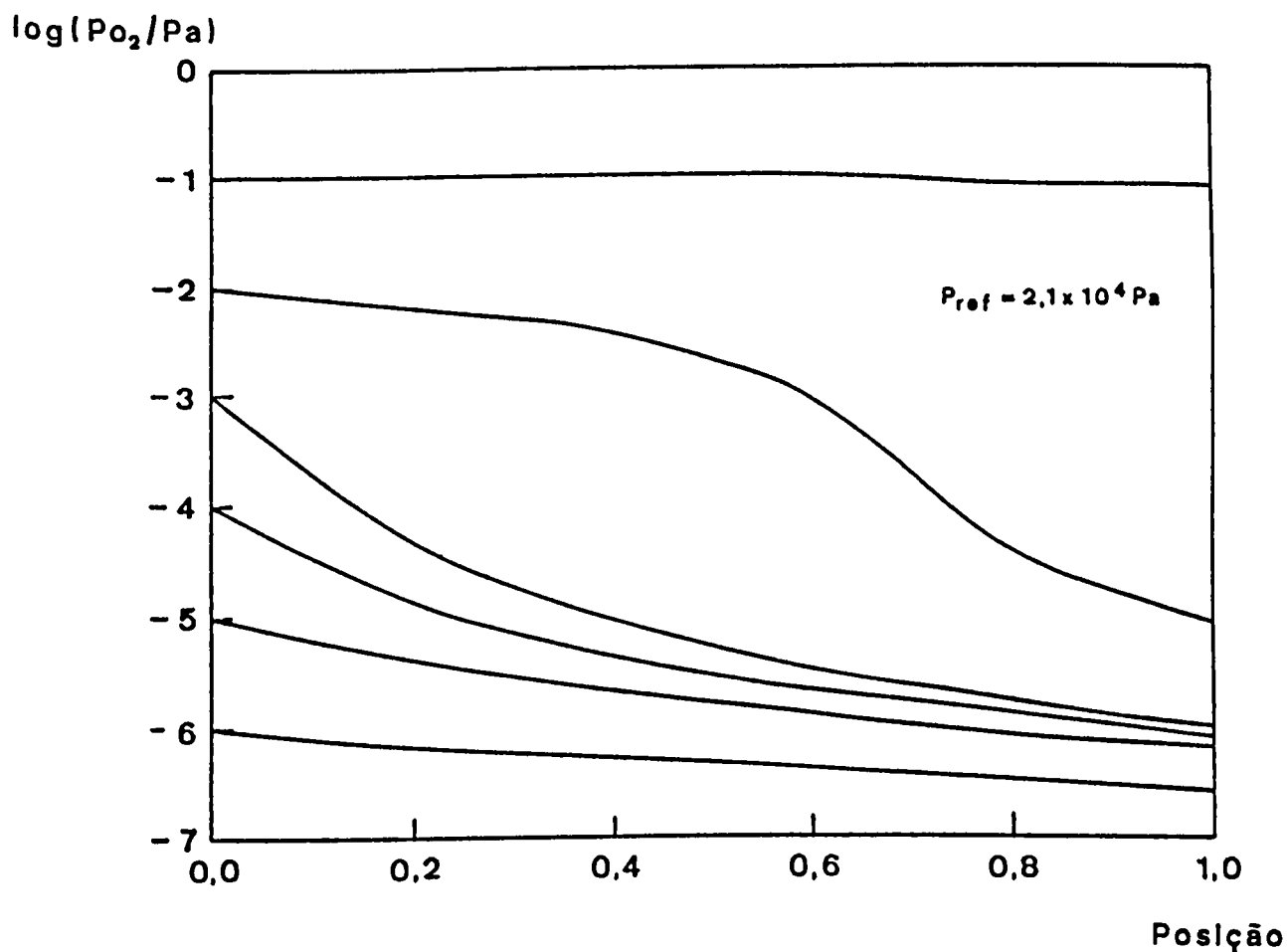


Fig. 5.9 - Evolução do perfil de pressões parciais de oxigénio entre duas posições a uma distância fixa; numa atmosfera contendo uma baixa concentração de monóxido e dióxido de carbono. O fluxo de oxigénio em fase gasosa iguala o equivalente à densidade da corrente iónica no interior dum sensor com ar junto do eléctrodo de referência, e a pressão correspondente à posição 0 junto do eléctrodo de medida. O perfil de pressões de oxigénio encontra-se representado em função duma distância normalizada (0 a 1).

mais próximas da posição de baixa actividade química de oxigénio são as primeiras a passar por este "degrau". Evoluindo ambas as condições fronteira para condições mais redutoras, deslocar-se-á até à zona de maior actividade química de oxigénio. Este "degrau" será tanto mais pronunciado quanto maior for o grau de diluição dos óxidos de carbono no inerte. Este tipo de evolução do perfil de actividade química de oxigénio corresponde ao sugerido no início da análise dos resultados experimentais. Deste modo, na eventualidade de estarem localizados elementos de medida ao longo da distância considerada, a evolução dos respectivos sinais corresponderia à verificada entre os sensores no forno.

Com diferentes níveis de diluição num inerte, os aspectos qualitativos da discussão ensaiada mantêm-se inalterados. Contudo, para diluições muito elevadas, o fluxo de oxigénio assegurado pelo monóxido e dióxido de carbono poderá não ser suficiente para que a resposta do sensor retome o seu valor ideal ou, mais exactamente, para que se crie uma região consideravelmente extensa com actividade química de oxigénio constante. Esta observação relativamente ao efeito de diluição está de acordo com os resultados experimentais de Fouletier et al. [86].

As considerações que serviram de base à elaboração deste modelo adequam-se completamente às condições experimentais encontradas no presente trabalho. Na realidade, a bomba de zircónia funcionando normalmente no sentido de retirar oxigénio do forno determina a existência de uma zona de baixa actividade química de oxigénio. O sensor de zircónia permeando oxigénio

para o forno, funciona como zona de alta actividade química de oxigénio no forno. A presença de vestígios de óxidos de carbono no forno poderá resultar da combustão de moléculas oriundas dos tubos de polímero sintético utilizados no transporte de gases para o forno, ou ainda da combustão de moléculas de dimetilftalato, presente num borbulhador incluído no sistema de circulação de gases. Este borbulhador, localizado do lado inferior do forno, tem por finalidade isolar a atmosfera deste da atmosfera ambiente, sem o recurso a qualquer tipo de válvula. A razão fundamental para a escolha do dimetilftalato para o enchimento do borbulhador reside na baixa tensão de vapor deste líquido à temperatura ambiente. Contudo, a conservação do forno em funcionamento durante longos períodos torna muito provável a difusão de moléculas de dimetilftalato para o interior do forno, com a sua posterior combustão, originando os níveis muito baixos de concentração de monóxido e dióxido de carbono, indispensáveis para a identificação dos efeitos observados. Finalmente, importa referir que a presença de dois ou mais sensores no forno, dificulta a obtenção duma solução para o problema, mas não altera os seus aspectos qualitativos.

Embora o modelo anteriormente apresentado possa explicar o comportamento dos sensores de zircônia na medição da actividade química do oxigénio, bem como as características dos resultados experimentais obtidos no presente trabalho, justificam-se alguns comentários adicionais sobre a natureza do passo controlador da velocidade da reacção de eléctrodo.

Fouletier et al. [50,70,81,86,87] estudaram detalhadamente o comportamento dos sensores, sugerindo que o aparecimento do

estado de saturação no sinal destes estaria relacionado com a baixa velocidade do processo de desadsorção do oxigénio, em condições ambiente específicas. O processo de adsorção - desadsorção do oxigénio pode ser descrito pela reacção:



Expressando o fluxo de oxigénio entre o electrólito e a fase gasosa como a resultante dos fluxos de desadsorção e adsorção desta espécie, obtém-se:

$$J_O = k'_1 C_O - k_d C_1 P_{O_2}^{1/2} \quad (5.19)$$

sendo:

k'_1 e k_d - as constantes de velocidade das reacções inversa e directa associadas à reacção (5.18).

C_O - a concentração de locais activos de adsorção ocupados pelo oxigénio.

C_1 - a concentração de locais activos de adsorção livres.

De modo idêntico ao anteriormente feito em relação ao processo de difusão, igualando o fluxo de oxigénio expresso em (5.19) com o valor equivalente à corrente iónica em circuito aberto, correspondente à permeabilidade electroquímica do electrólito sólido, é possível concluir que para valores específicos das constantes de velocidade se verificará a saturação do sinal dos sensores. O desconhecimento existente relativamente aos valores das referidas constantes de velocidade permite que a abordagem seja feita deste modo. Na Fig. 5.10 apresentam-se os resultados obtidos por Fouletier e Henault [109] na base deste modelo.

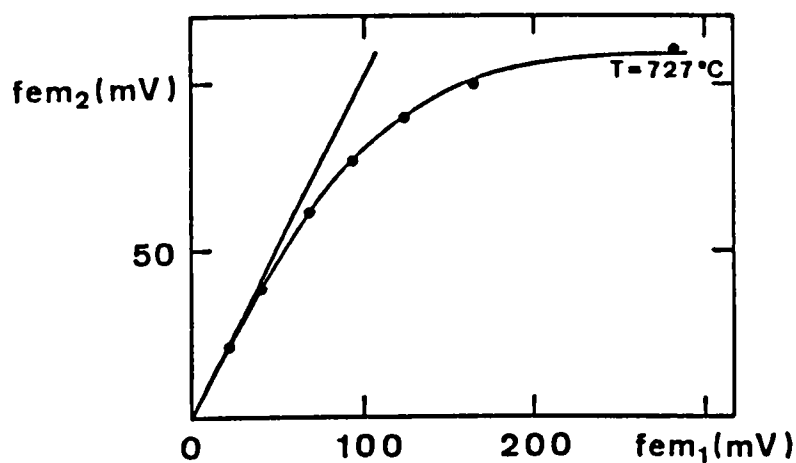


Fig. 5.10 - Relação entre o valor de fem ideal (linha recta) e real (pontos experimentais), de um sensor de cêria dopada com ítria, em função duma escala de pressões de oxigénio expressa como fem dum sensor. A linha ajustada aos resultados experimentais baseia-se no modelo proposto por Fouletier et al. [109], que justifica o efeito de saturação no sinal dos sensores com base na lentidão do processo de desadsorção do oxigénio da superfície do electrolito.

Sendo embora conhecido o diferente comportamento dos sensores na presença de atmosferas com diferentes misturas gasosas, nunca foi ensaiada a extensão a estes casos da justificação anteriormente apresentada. Pelo seu interesse para a presente discussão, proceder-se-á a este tipo de abordagem.

A cinética do processo de eléctrodo na presença de monóxido e dióxido de carbono pode ser substancialmente diferente do que ficou acima referido. Em particular, em condições redutoras, é possível sugerir diferentes modos de transporte de oxigénio entre o electrólito e a atmosfera envolvente. Independentemente do mecanismo específico, estas hipóteses envolverão o transporte de monóxido de carbono para a superfície, seguido de reacção com o oxigénio, com o posterior transporte do dióxido de carbono para a atmosfera envolvente. Contudo, a inexistência de equilíbrio entre a atmosfera e a superfície implica a existência de pelo menos um passo lento no conjunto dos passos elementares envolvidos no processo de eléctrodo.

Têm sido sugeridos diversos mecanismos para a reacção em fase heterogénea (catalizada) do monóxido de carbono com o oxigénio. De acordo com Haaland [110], esta pode-se processar entre o oxigénio adsorvido e o CO adsorvido, ou entre o oxigénio adsorvido e o CO em fase gasosa. Esquemáticamente, estes passos podem ser apresentados como:



ou



sendo:

CO_2 - uma molécula de CO adsorvida num local activo I.

CO_g - uma molécula de CO em fase gasosa.

$CO_{2,g}$ - uma molécula de CO_2 em fase gasosa.

A não consideração do estado adsorvido para o dióxido de carbono é coerente com a referência de Etsell [93] segundo a qual esta espécie não é adsorvida na platina e mesmo no óxido de tório (um óxido com estrutura tipo fluorite, semelhante à zircônia estabilizada) na gama de temperaturas de uso corrente em sensores (1000°C).

Pensando novamente no funcionamento dos sensores na medição da pressão parcial de oxigénio em misturas envolvendo CO e CO_2 , parece legítimo admitir que às temperaturas de trabalho, a velocidade da reacção em fase homogénea entre o CO e o oxigénio seja rápida. Este pressuposto tem estado na base da utilização corrente de misturas gasosas do tipo referido para fixar a pressão parcial de oxigénio. Existe igualmente evidência experimental de que é ainda maior a velocidade da reacção catalizada [110]. Atendendo a que se estará na presença de dois processos de velocidade elevada, qualquer situação de não equilíbrio entre a atmosfera e a superfície do sensor deverá estar relacionada com a velocidade dos restantes passos.

Seguindo a hipótese de Fouletier segundo a qual a desadsorção de oxigénio é demasiado lenta para compensar o fluxo desta

espécie que percorre o sensor sob a forma de corrente idrónica, torna-se necessário considerar um processo paralelo de transporte de oxigénio entre o electrólito e a atmosfera, para justificar o abandono do estado de saturação por parte do sinal dos sensores. Tal como já foi sugerido relativamente ao caso da difusão, é possível admitir que tal processo envolva o monóxido e o dióxido de carbono. Atendendo a que esta última espécie aparentemente não permanece no estado adsorvido, a inexistência de equilíbrio entre a superfície e a atmosfera poderia significar a inexistência simultânea de equilíbrio nos processos de adsorção do oxigénio e do monóxido de carbono. O tratamento deste caso permite concluir que para valores específicos de alguns dos parâmetros envolvidos nas equações descritivas deste processo, com a progressão para atmosferas mais redutoras, se verifique um aumento considerável do fluxo de oxigénio nos termos considerados. Esta abordagem encontra-se discutida em maior detalhe no Apêndice D.

Deste conjunto de resultados parece admissível concluir que eventuais efeitos de polarização associados ao transporte de oxigénio entre o electrólito e a atmosfera, em termos de adsorção-desadsorção, poderão diminuir com o carácter redutor da atmosfera. Isto contudo não significa que estes efeitos sejam dominantes no efeito global de polarização observado nos sensores. Na realidade, esta justificação seria somente coerente com a dependência do efeito de polarização relativamente à composição da atmosfera, permanecendo contudo por justificar os resultados experimentais já referidos, relacionados com simples modificações de posição dos elementos de medição (sensores) e correcção (bombas) da composição da atmosfera no forno, para a

explicação dos quais se revela adequado considerar a existência de um processo de difusão com as características sugeridas.

5.2.3 Conclusões sobre o comportamento de sensores de zircónia na medição da pressão parcial de oxigénio.

1. A principal limitação na utilização de sensores na medição da pressão parcial de oxigénio resulta da lentidão do processo de transporte de oxigénio entre o sensor e a atmosfera. O valor de pressão medido corresponde somente ao valor de equilíbrio com a actividade química do oxigénio à superfície do electrólito.

2. Na gama de condições de pressão e temperatura onde se verifica a saturação do sinal dos sensores, o passo controlador da velocidade da reacção de eléctrodo é a difusão de oxigénio em fase gasosa.

3. O rigor das medições efectuadas pode ser aumentado promovendo as seguintes acções:

a) Utilizando misturas tipo CO/CO_2 e $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ nas atmosferas de trabalho.

b) Utilizando pressões de oxigénio junto do eléctrodo de referência idênticas às do eléctrodo de medida.

c) Reduzindo a temperatura de trabalho do sensor.

d) Reduzindo a superfície exposta dos sensores na atmosfera a medir, e aumentando a espessura da parede do electrólito.

e) Seleccionando electrólitos sólidos para o fabrico de sensores, com condutividade electrónica tão reduzida quanto possível.

5.3 Propriedades electroquímicas no sistema $Y_2O_3-CeO_2$

5.3.1 Resultados experimentais

Discutido o problema prévio colocado pelos limites de aplicabilidade de sensores de zircônia estabilizada na determinação da pressão parcial de oxigénio no forno, torna-se possível analisar em detalhe os resultados experimentais obtidos na caracterização das propriedades electroquímicas no sistema ítria-céria, que se encontram extensamente listados no Apêndice E.

5.3.1.1 Medições de fem em células electroquímicas

Os gráficos apresentados nas Fig.s 5.1, e 5.11 a 5.15, referem-se às relações entre os valores de fem das células e do sensor, a diversas temperaturas e para quatro níveis de dopante (1%, 2%, 5%, e 10% de CeO_2). Em alguns casos apresentam-se resultados obtidos com diferentes electrodos de referência (Ni/NiO e Cu/Cu₂O) para uma mesma composição do sistema em estudo, ou ainda os resultados obtidos com diferentes pastilhas da mesma composição em condições experimentais idênticas. Esta duplicação de resultados permitiu uma avaliação da reprodutibilidade global das técnicas envolvidas em todo o processo de preparação de espécimes para medição, e na medição propriamente dita. No seu conjunto, estes resultados revelaram-se coerentes entre si, e com os obtidos com as medições de condutividade em corrente alterna, a referir mais adiante.

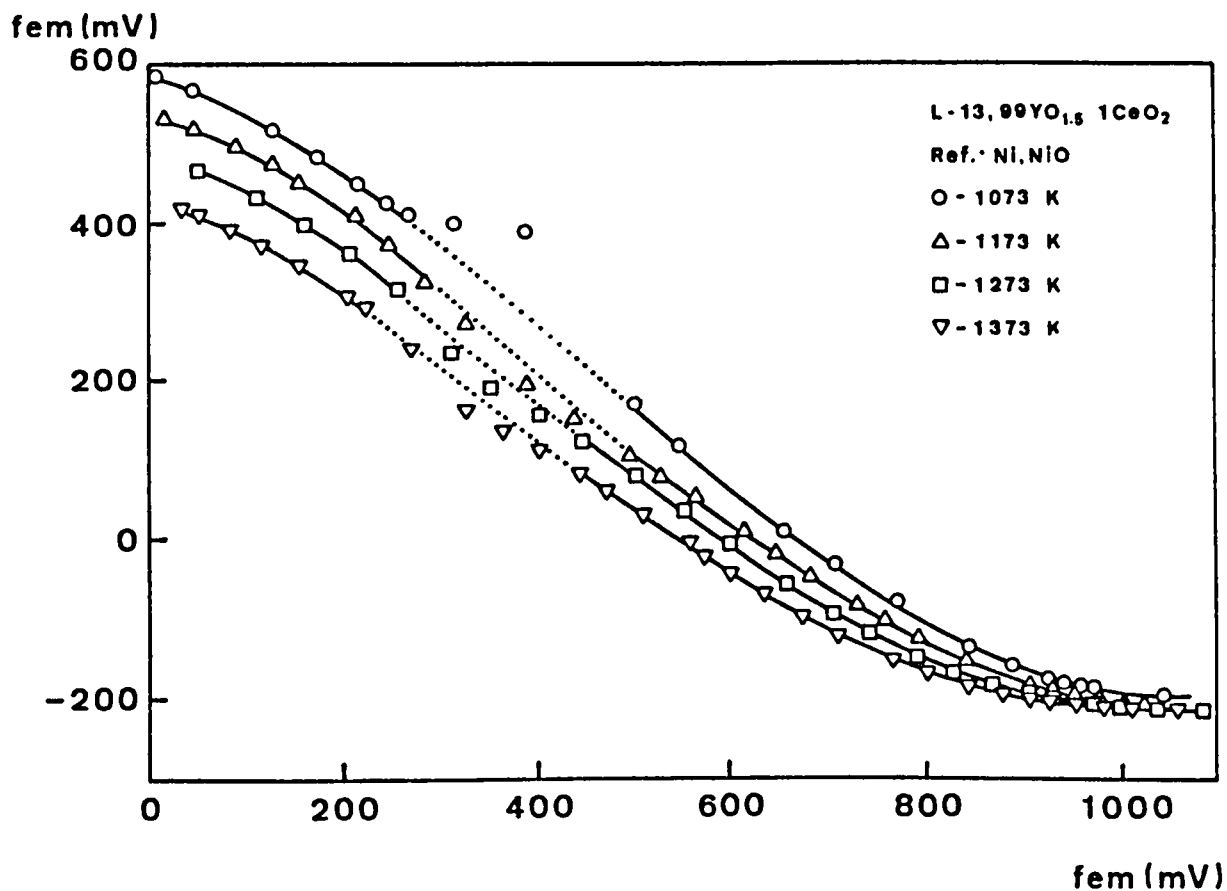


Fig. 5.11 - Relação entre a fem duma célula com base em ítria dopada com cêria, e a fem dum sensor de zircônia estabilizada. A composição do material em análise, e a mistura metal - óxido metálico utilizada para fixar a pressão de oxigênio junto do electródo de referência da célula, encontram-se indicadas na figura. O sensor funciona com ar junto do electródo de referência. A linha a ponteados corresponde ao comportamento previsto a partir da eq. (3.13)

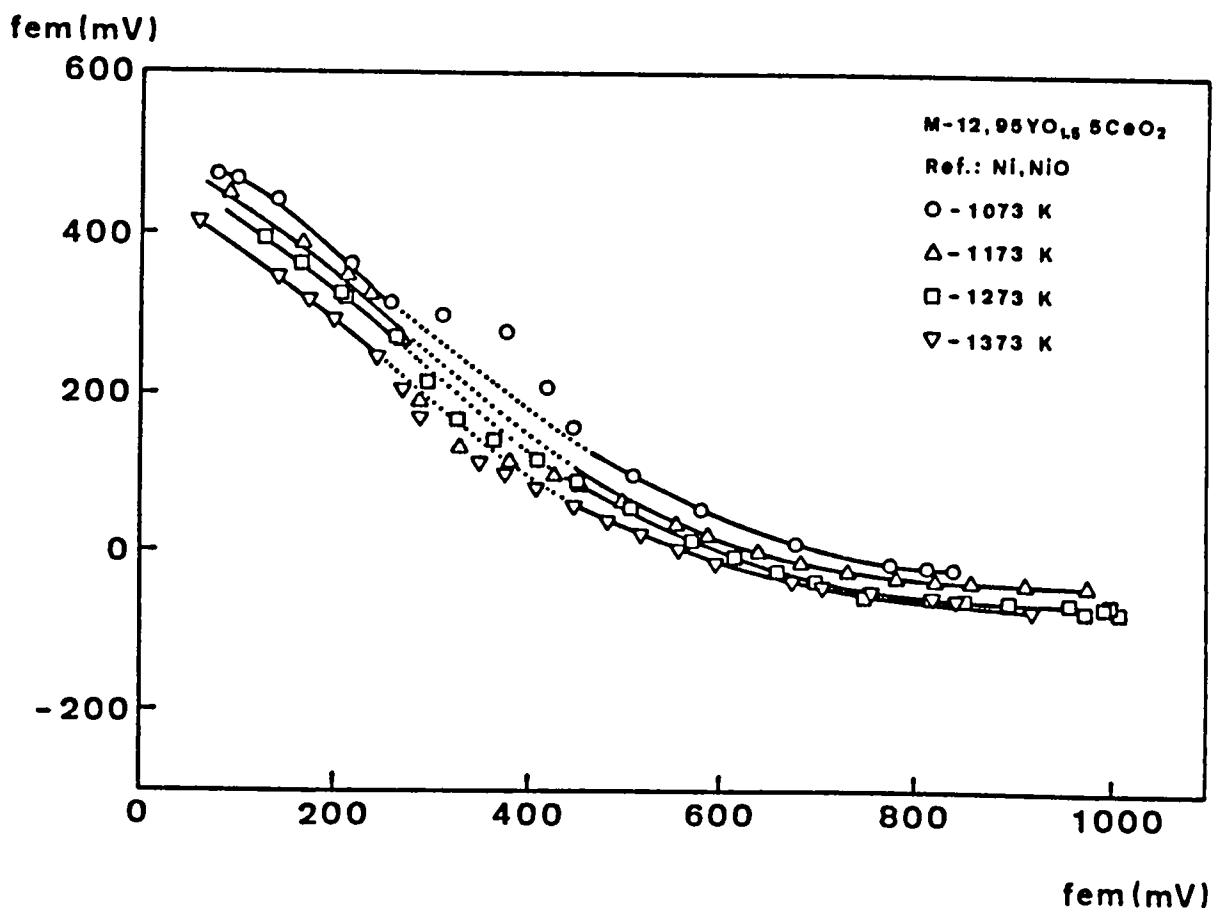


Fig. 5.12 - Relação entre a fem duma célula com base em itria dopada com cêria, e a fem dum sensor de zircônia estabilizada. A composição do material em análise, e a mistura metal - óxido metálico utilizada para fixar a pressão de oxigénio junto do eléctrodo de referência da célula, encontram-se indicadas na figura. O sensor funciona com ar junto do eléctrodo de referência. A linha a ponteados corresponde ao comportamento previsto a partir da eq. (3.13)

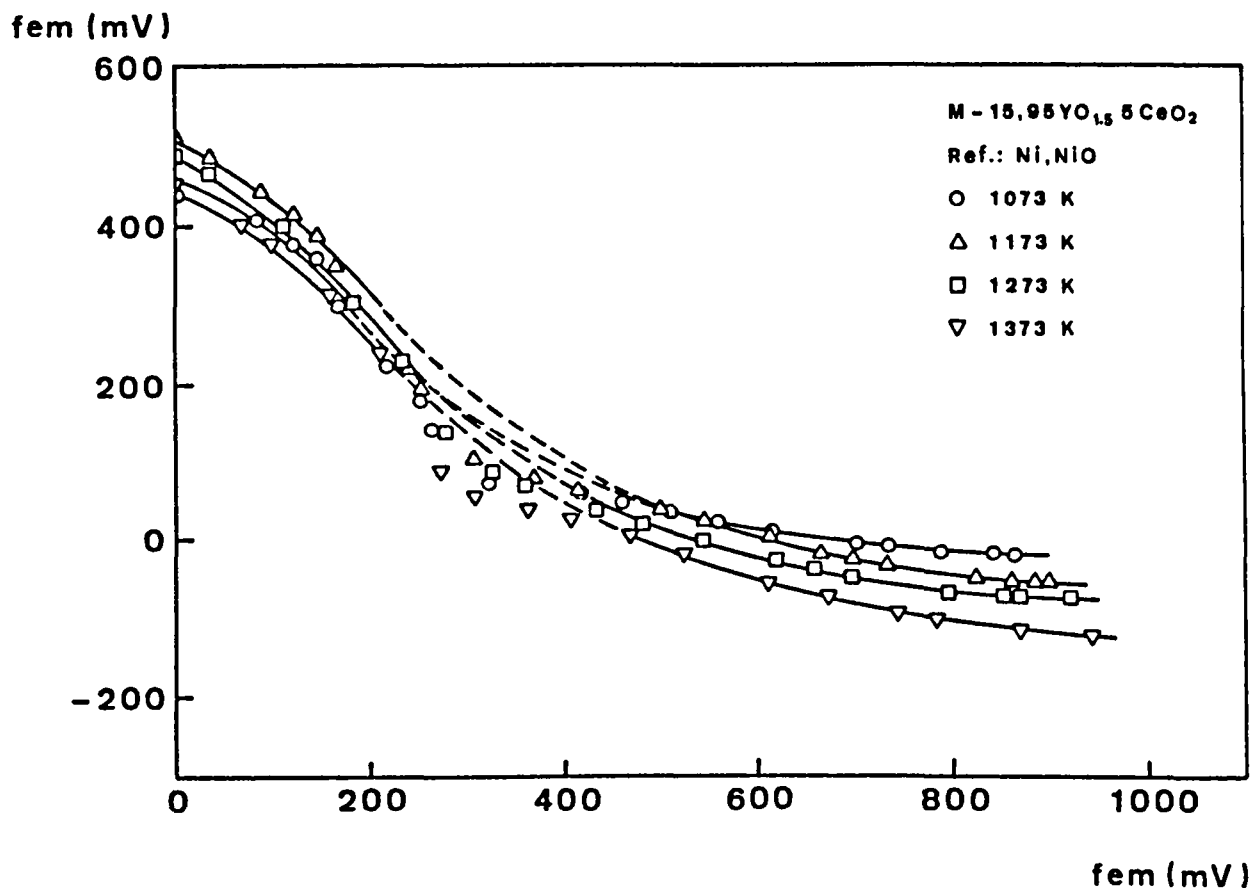


Fig. 5.13 - Relação entre a fem duma célula com base em ítria dopada com cêria, e a fem dum sensor de zircônia estabilizada. A composição do material em análise, e a mistura metal - óxido metálico utilizada para fixar a pressão de oxigênio junto do eléctrodo de referência da célula, encontram-se indicadas na figura. O sensor funciona com ar junto do eléctrodo de referência. A linha a ponteados corresponde ao comportamento previsto a partir da eq. (3.13)

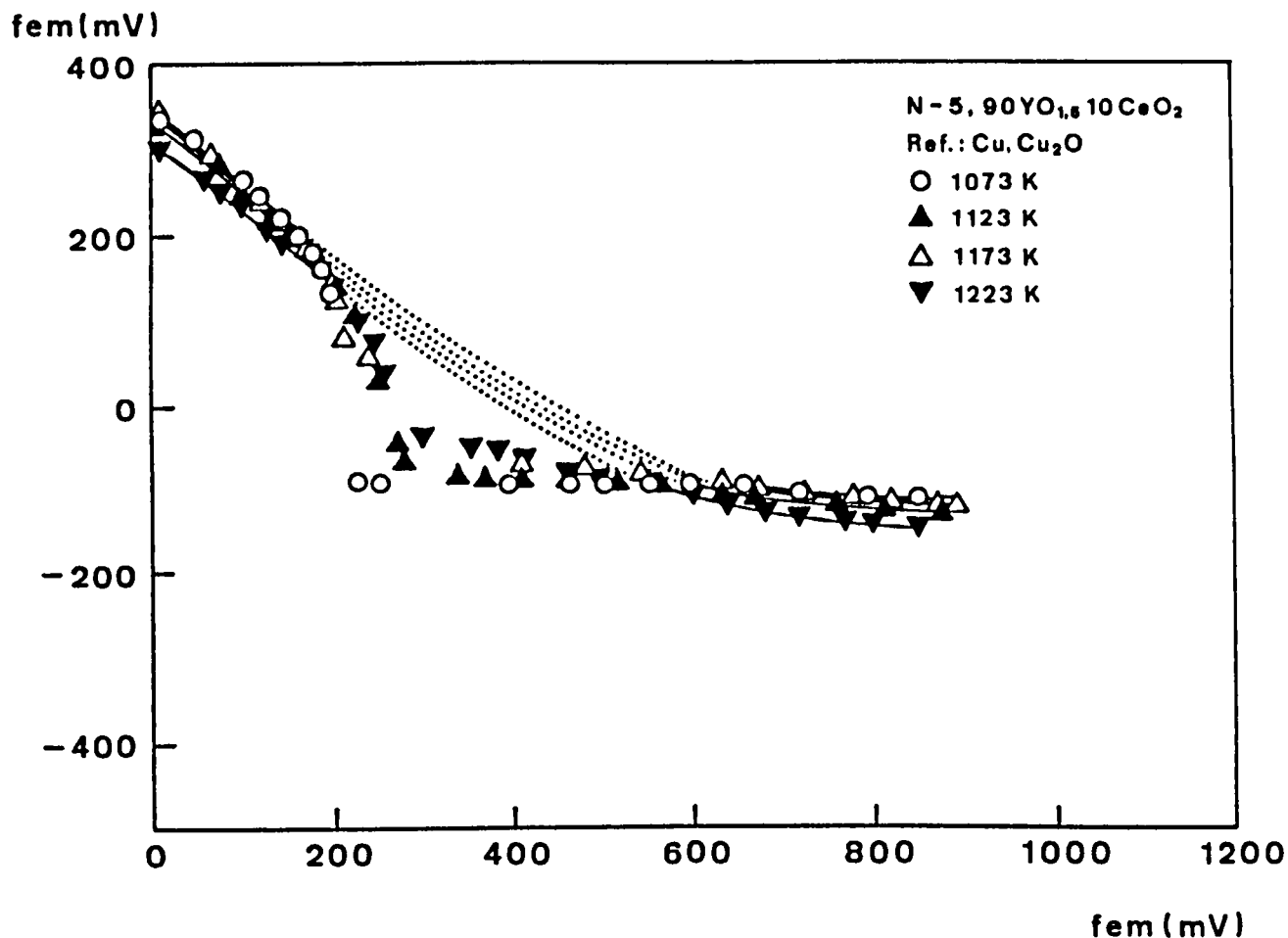


Fig. 5.14 - Relação entre a fem dum célula com base em ítria dopada com cêria, e a fem dum sensor de zircônia estabilizada. A composição do material em análise, e a mistura metal - óxido metálico utilizada para fixar a pressão de oxigênio junto do electródo de referência da célula, encontram-se indicadas na figura. O sensor funciona com ar junto do electródo de referência. A linha a ponteados corresponde ao comportamento previsto a partir da eq. (3.13)

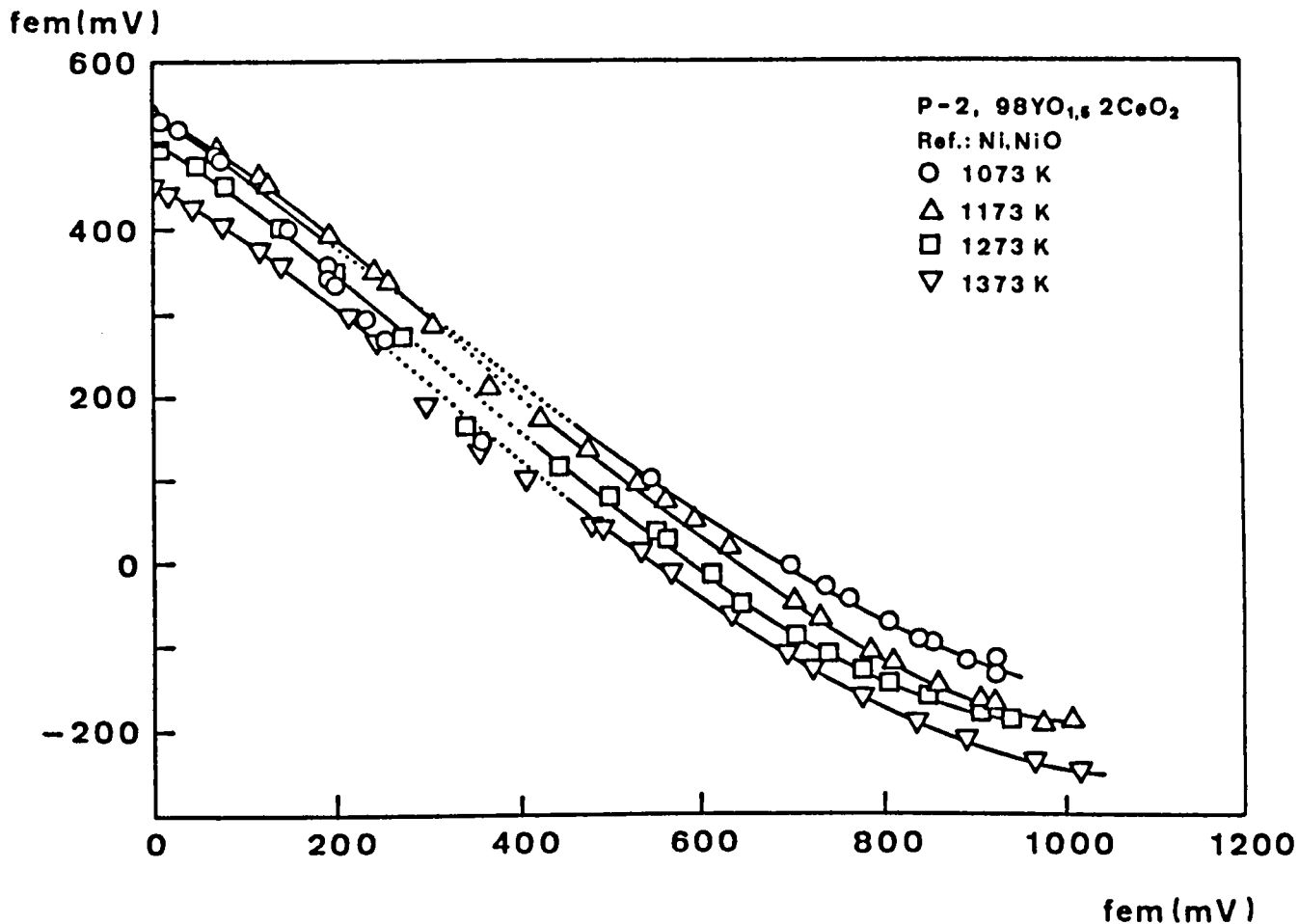


Fig. 5.15 - Relação entre a fem duma célula com base em ítria dopada com cêria, e a fem dum sensor de zircônia estabilizada. A composição do material em análise, e a mistura metal - óxido metálico utilizada para fixar a pressão de oxigênio junto do eléctrodo de referência da célula, encontram-se indicadas na figura. O sensor funciona com ar junto do eléctrodo de referência. A linha a ponteeado corresponde ao comportamento previsto a partir da eq. (3.13)

Os valores dos parâmetros A e B definidos pela eq. (3.12) foram determinados por ajuste das curvas experimentais com a relação (3.13), para as diversas composições e temperaturas, através de um processo iterativo com minimização do somatório do quadrado dos erros. Os valores correspondentes à gama intermédia de pressões de oxigénio não foram utilizados neste ajuste, por se tratarem de valores não representativos das propriedades do material, mas somente das limitações do método experimental de determinação da pressão parcial de oxigénio. Os resultados obtidos para os referidos parâmetros A e B, por composição e por temperatura, foram posteriormente utilizados no cálculo dos limites superior e inferior dos domínios iónicos das composições em estudo. Estes limites do domínio iónico das diferentes composições encontram-se representados na Fig. 5.16 em função da temperatura e da pressão parcial de oxigénio. A não representação dos valores correspondentes aos limites superiores dos domínios iónicos das composições com mais de 1% de dopante, deve-se a um conjunto de limitações nas medições de fem com atmosferas oxidantes no interior do forno. Estas limitações resultam da existência de transporte de oxigénio para o eléctrodo de coexistência, originando um efeito de polarização na interface electrolito/metal, óxido metálico. Após uma condição inicial em que a fracção de metal em contacto com a pastilha se oxida, a pressão de oxigénio na interface eléctrodo/pastilha sobe para valores superiores ao correspondente ao equilíbrio metal, óxido metálico à temperatura de trabalho. Em termos experimentais este facto tornou-se evidente pela diminuição progressiva do valor de fem lido em função do tempo, com conservação da pressão parcial de oxigénio no forno. Este efeito de polarização foi igualmente observado em algumas

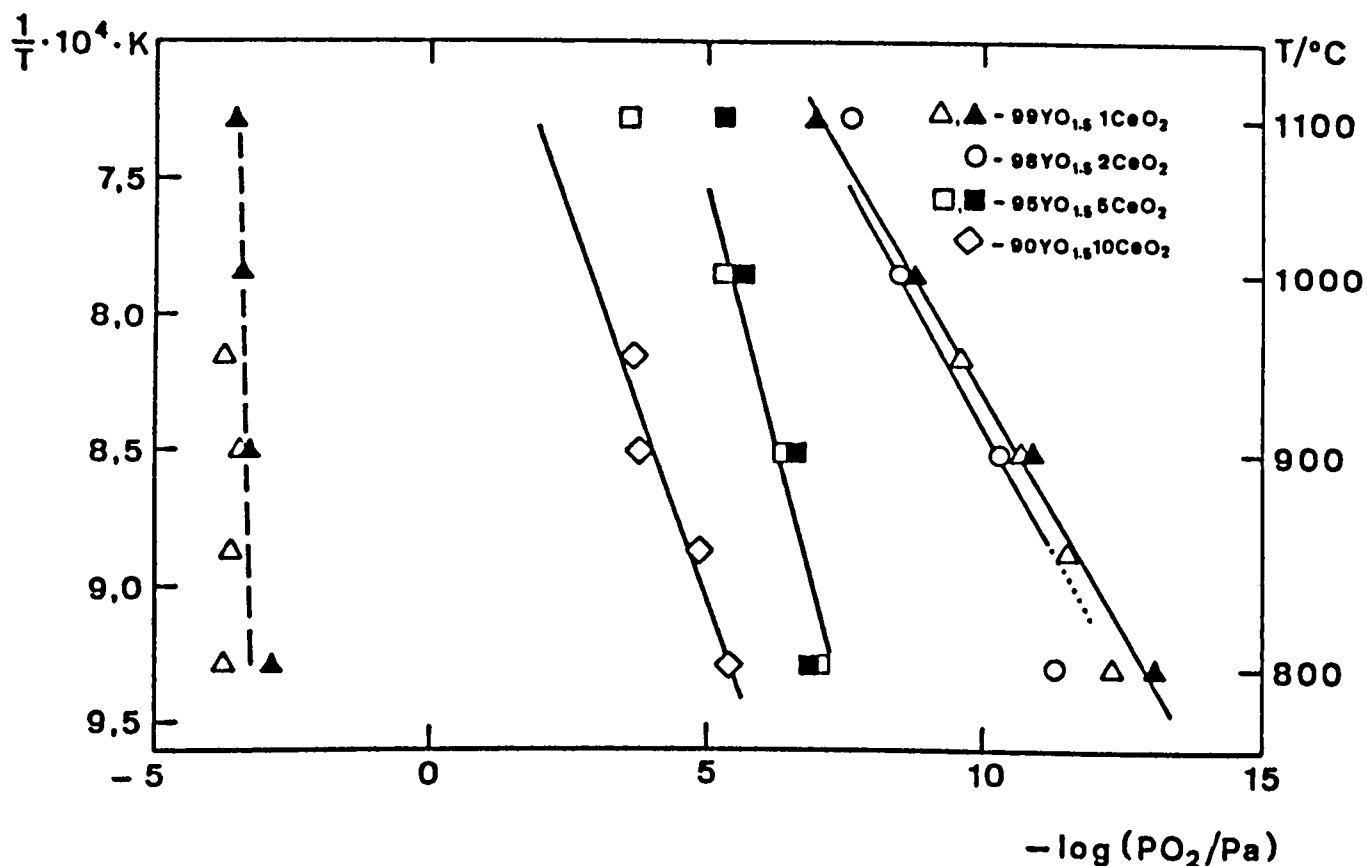


Fig. 5.16 - Limites superior e inferior dos domínios iônicos para as diversas composições estudadas, obtidos a partir das medições de fem em células sujeitas a um gradiente de actividade de oxigênio. Os conjuntos de resultados obtidos exclusivamente a temperaturas inferiores a 1000°C, envolveram células com electrodos de referência de Cu, Cu₂O. Os restantes são relativos a electrodos de Ni, NiO.

circunstâncias com condições redutoras no interior do forno, mas a sua dimensão neste caso revelou-se sempre bastante inferior, sendo possível conservar valores de fem constantes durante períodos de diversas horas.

Este fenómeno foi já analisado por Worrell e Iskoe [52], embora estes autores tenham identificado o seu aparecimento para densidades de corrente bastante superiores às estimadas com base nas propriedades dos materiais agora estudados. De acordo com estes autores, a 900°C, para densidades de corrente de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$, a sobrevoltagem medida com electrodos de Ni,NiO foi somente de cerca de 1 mV. No presente trabalho, mesmo a 1100°C e com ar no interior do forno, utilizando electrodos de Ni,NiO como referência, o valor da corrente iónica em circuito aberto numa pastilha com 10% de dopante, pode-se estimar em aproximadamente $0,01\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Fig. 5.17). Nestas circunstâncias, a justificação para este efeito deverá ser diferente. Uma hipótese alternativa consiste na existência de pequenas fissuras no selo de vidro Pyrex resultando num deficiente isolamento entre as câmaras em contacto com as duas faces das pastilhas. Deste modo, a passagem de oxigénio para a proximidade do electrodo de coexistência envolveria o transporte em fase gasosa através das fissuras do selo e, posteriormente, o transporte por via electroquímica da superfície da pastilha para toda a interface com o electrodo. Esta hipótese justificaria a identificação deste efeito de polarização também em pastilhas com baixo nível de dopante. Uma outra alternativa envolveria a existência de pequenas fissuras ou zonas de porosidade aberta nas pastilhas, resultantes de defeitos no processo de preparação, processando-se então o transporte de oxigénio em

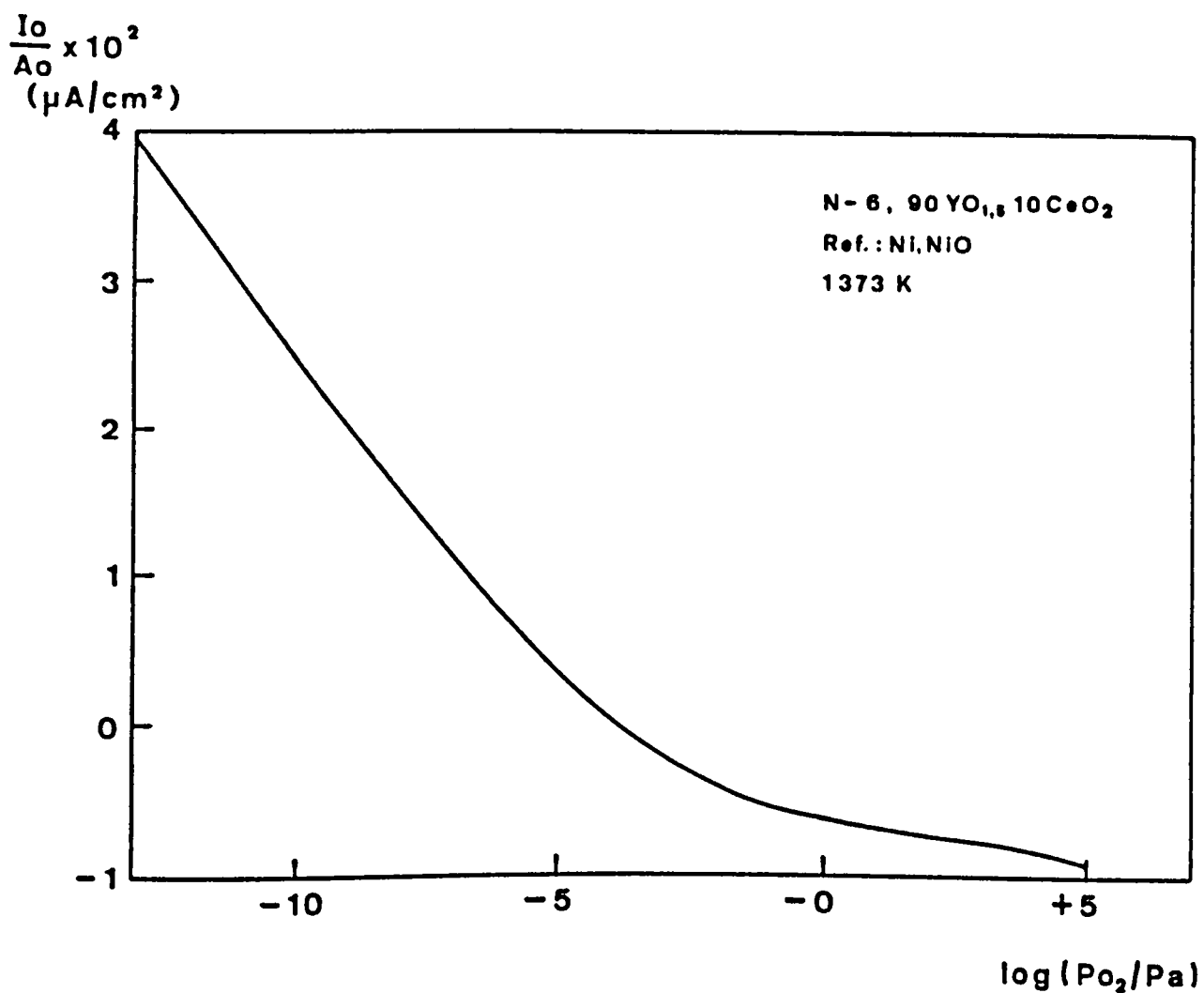


Fig. 5.17 - Estimativa do valor da densidade de corrente idnica numa medição de fem em circuito aberto, com base nos resultados obtidos a partir das medições de condutividade em c.a. e na utilização da eq. (3.21)

fase gasosa mas através das pastilhas. Pode-se estimar a partir da eq. (5.2) que a existência de uma secção para transporte gasoso de somente cerca de $20 \mu\text{m}^2$, permitiria atingir o transporte de oxigénio equivalente à densidade de corrente de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Estas duas hipóteses, isolada ou conjuntamente, parecem as mais adequadas para justificar o efeito de polarização observado.

Sendo embora bastante irregulares os valores obtidos para limite superior do domínio iónico das composições com maior nível de dopante, foi possível verificar com estes ensaios que a subida verificada nos valores do limite inferior com a composição, não era acompanhada por idêntica subida do limite superior. Nestas condições, entre 1 e 10% de dopante, a tendência observada era para uma redução do domínio iónico com o aumento do nível de dopante. Esta observação viria a ser confirmada de modo mais rigoroso com as medições de condutividade em corrente alterna, e teria importância fundamental na identificação dos diversos mecanismos de transporte de carga eléctrica.

5.3.1.2 Medições de condutividade em corrente alterna

Os resultados experimentais obtidos com as medições de condutividade em corrente alterna (10 kHz) encontram-se indicados nas Fig.s 5.18 a 5.20. Estes resultados foram igualmente utilizados para a determinação das diversas componentes da condutividade total para diversas composições (neste caso 1, 5, e 10% de dopante) e temperaturas. As eq.

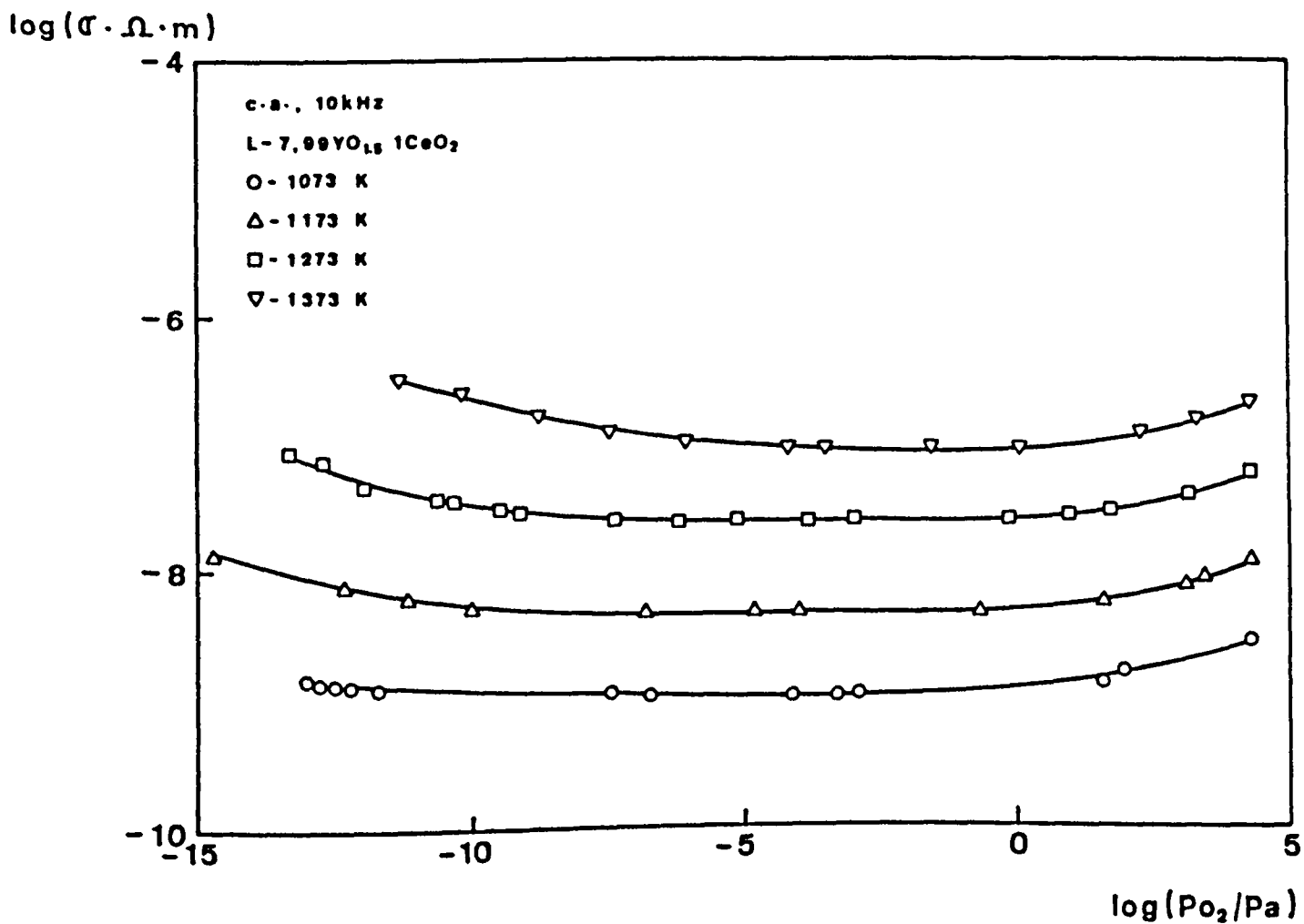


Fig. 5.18 - Resultados das medições de condutividade eléctrica em c.a., em função da temperatura e pressão parcial de oxigénio, para o material com a composição referida na figura.

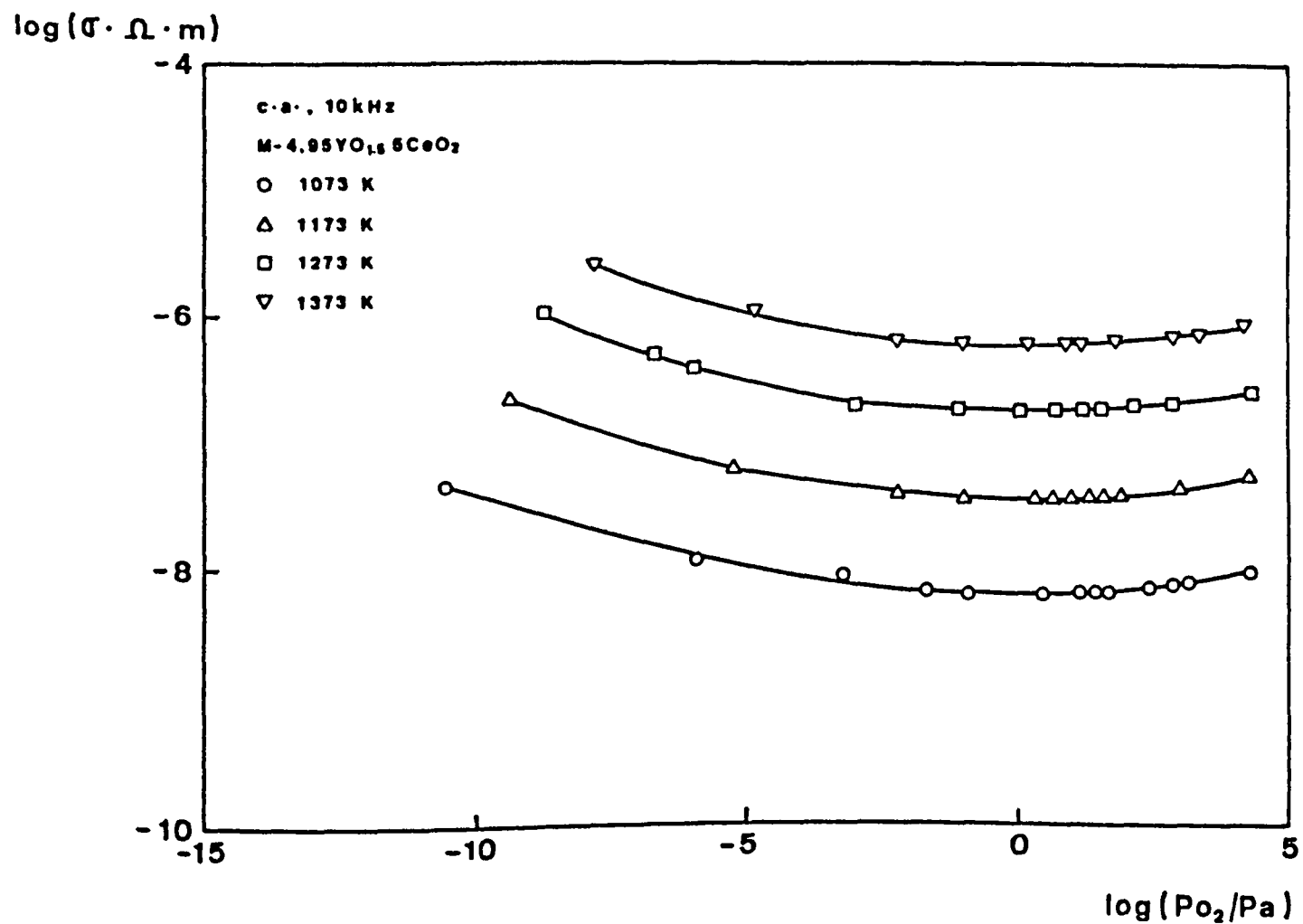


Fig. 5.19 - Resultados das medições de condutividade eléctrica em c.a., em função da temperatura e pressão parcial de oxigénio, para o material com a composição referida na figura.

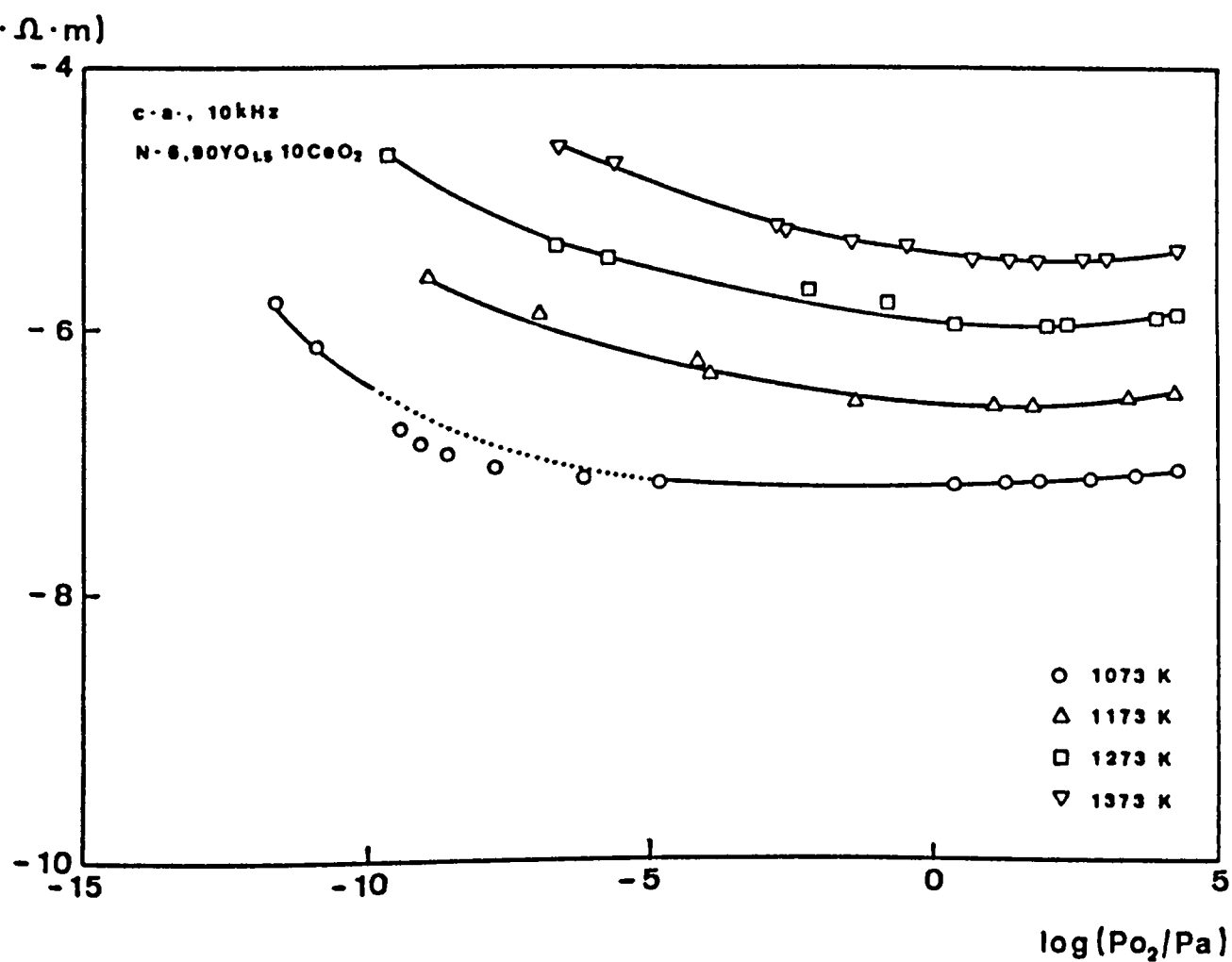


Fig. 5.20 - Resultados das medições de condutividade eléctrica em c.a., em função da temperatura e pressão parcial de oxigénio, para o material com a composição referida na figura.

(2.27) e (3.12), serviram de base para o ajuste de parâmetros aos valores experimentais. Tal como anteriormente, o ajuste baseou-se nos valores de condutividade correspondentes a condições extremas de pressão parcial de oxigénio. No caso particular das medições em atmosferas redutoras, tendo-se verificado que o equilíbrio entre a pastilha e a atmosfera era lento, os valores obtidos correspondem a equilibrações superiores a 15 horas. Atendendo ao elevado número de parâmetros desconhecidos, adoptaram-se algumas simplificações no processo de determinação das diversas componentes da condutividade eléctrica. Estas simplificações podem-se resumir a: 1. considerar desprezível o contributo da condutividade tipo-p para o valor de condutividade medido em condições mais redutoras; 2. considerar igualmente desprezível o contributo da condutividade tipo-n para o valor de condutividade medido em ar; 3. considerar exactos os valores destas medições. Assim, com base em conjuntos de três resultados experimentais, um correspondendo à medição em condições mais redutoras, outro correspondendo à medição em ar, e um valor intermédio, torna-se possível calcular valores para as diversas componentes da condutividade (eq.s (2.27) e (3.12)). Os valores seleccionados correspondem à média dos calculados, após exclusão de valores claramente anómalos. O acordo entre os valores experimentais e os calculados após o ajuste de parâmetros, para pressões intermédias de oxigénio, pode-se justificar pelo facto de este domínio de pressões coincidir com o domínio iónico das composições ensaiadas, sendo como tal a sua condutividade aproximadamente independente em relação à pressão parcial de oxigénio.

Na base dos valores determinados para as diferentes condutividades procedeu-se ao cálculo dos domínios iónicos das diversas composições. Os resultados destes cálculos encontram-se expressos na Fig. 5.21. Comparando estes valores com os já apresentados na Fig. 5.16 pode-se verificar a existência de um acordo bastante razoável entre os limites do domínio iónico determinados com base em técnicas experimentais distintas. Dum modo geral, os limites correspondentes às diversas composições exibem diferenças inferiores a duas ordens de grandeza de pressão de oxigénio. Os desvios mais significativos surgem para temperaturas elevadas e, na composição com 1% de dopante, nas condições mais redutoras. Qualquer destes desvios pode ser o resultado da polarização observada nas medições de fem, na interface eléctrodo de coexistência/pastilha, sendo o seu aumento com a temperatura coerente com o rápido crescimento da corrente iónica em circuito aberto com esta variável.

5.3.1.3 Medições de condutividade electrónica pelo método do eléctrodo polarizante

Do conjunto de técnicas seleccionadas, esta revelou-se a de mais difícil concretização, tendo por isso sido ensaiadas algumas alterações relativamente à sua concepção original. Diversas tentativas de aplicação desta técnica a pastilhas com 1% de dopante revelaram a impossibilidade de obter resultados reprodutíveis. A baixa condutividade do material com esta composição originava dificuldades muito grandes na determinação dos valores exactos das correntes correspondentes às diversas tensões aplicadas. Este facto resulta da dificuldade em anular sinais induzidos pela alimentação de corrente ao forno, quando a

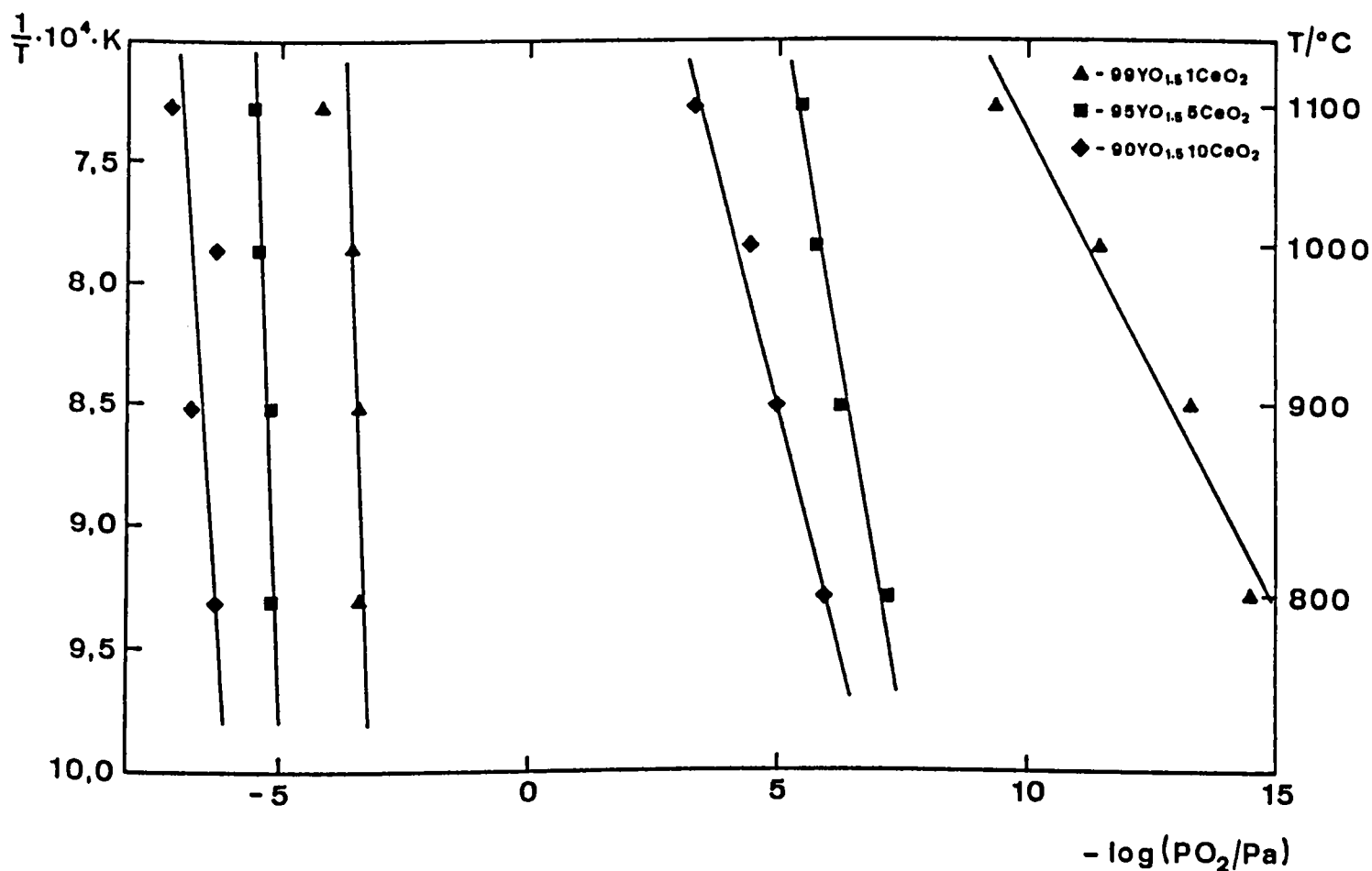


Fig. 5.21 - Limites superiores e inferiores dos domínios idnocos de diversas composições, calculados com base nas medições de condutividade em c.a.

resistência do espécime sujeito a medições é elevada. Em termos de corrente, a diferença entre os valores lidos com a alimentação de potência ao forno ligada e desligada, indicava que o efeito induzido se encontrava na ordem de grandeza do valor a medir. A dificuldade em obter uma medição representativa com a alimentação de potência ao forno desligada, resultava da variação contínua das leituras nestas condições, sobrepondo-se a partir de certa altura de modo indeterminado o efeito associado ao arrefecimento do forno. A colocação de um écran metálico em torno do tubo de trabalho, ligado à terra, seria uma hipótese a considerar para anular este efeito, mas a sua concretização prática era difícil. Para as pastilhas com maior nível de dopante, este efeito foi negligenciado, atendendo a que os erros cometidos representavam uma pequena percentagem do valor absoluto da leitura (cerca de 1%).

Relativamente às medições realizadas com pastilhas com maior nível de dopante, ensaiaram-se duas soluções distintas de aplicação desta técnica. A primeira solução, aplicada à pastilha com 5% de dopante, correspondeu no essencial ao método de medição convencional, já discutido no parágrafo 3.3.1. O eléctrodo funcionando como referência (positivo) correspondia a uma mistura de cobre e óxido cuproso, e o eléctrodo polarizante foi construído com base num eléctrodo de platina aplicado pelo método já descrito, envolvido por um disco de alumina com cerca de 2 mm de espessura, selado contra a pastilha com um selo de vidro pyrex através do qual passava o fio condutor de platina (Fig. 4.6(A)). Os resultados obtidos deste modo revelaram-se reprodutíveis, e são os representados na Fig. 5.22. Foram ensaiadas diversas subidas e descidas de temperatura com

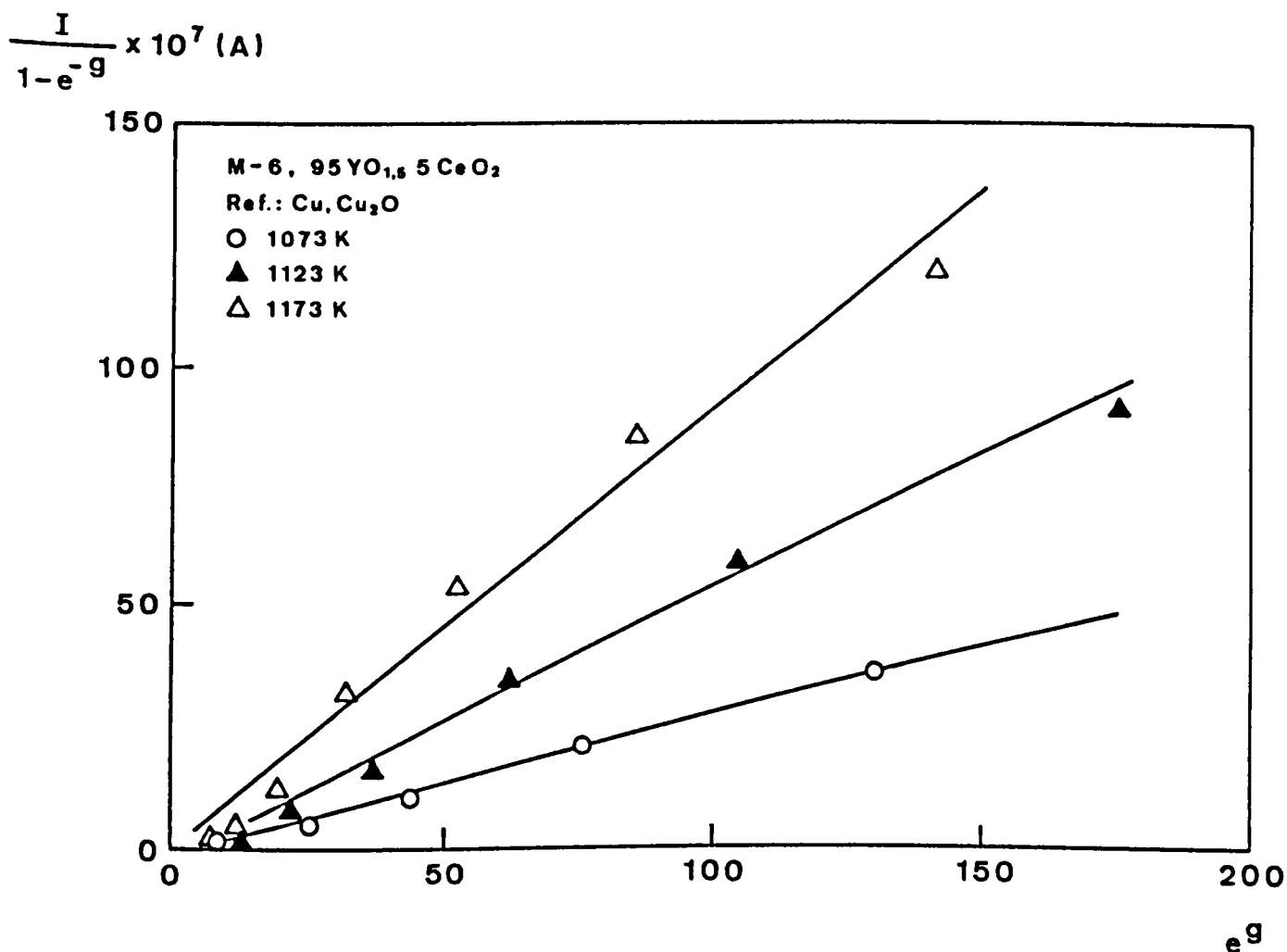


Fig. 5.22 - Resultados experimentais obtidos pela técnica do electródo polarizante, apresentados conforme referido no texto junto (pág. 155).

diferentes tensões aplicadas, sem que se verificassem diferenças significativas nos valores de corrente. A determinação dos valores das condutividades foi feita na base do método sugerido por Patterson et al. [45]. Rearranjando a eq. (3.29), é possível obter uma relação linear entre $I_e/[1-\exp(-g)]$ e $\exp(g)$, que corresponde ao tipo de representação utilizado na Fig. 5.22. Para cada temperatura, o declive e a ordenada na origem da linha correspondente a esta relação, são proporcionais aos valores das condutividades σ_n° e σ_p° , definidos na apresentação da eq. (3.29). Os valores de condutividade calculados deste modo foram:

T (°C)	σ_n° (ohm ⁻¹ .m ⁻¹)	$P_{O_2=9}$ (Cu/Cu ₂ O) (Pa)
800	1,49.10 ⁻⁹	1,55.10 ⁻⁴
850	2,74.10 ⁻⁹	8.17.10 ⁻⁴
900	4,31.10 ⁻⁹	3,74.10 ⁻³

Conforme referido na secção 3.3.1, os valores de condutividade acima indicados referem-se às pressões de equilíbrio do oxigénio no eléctrodo de referência, incluídas na última coluna. Os valores de condutividade tipo-p, obtidos a partir das ordenadas na origem, evidenciavam uma dispersão muito acentuada, pelo que não se encontram listados.

A tentativa de aplicação desta mesma técnica, nos termos descritos, a pastilhas com 10% de dopante, não permitiu obter resultados com o mesmo nível de reprodutibilidade. O equilíbrio entre a pastilha e as condições ambiente revelou-se neste caso mais difícil de obter. Para obviar a este problema, optou-se por uma solução derivada da técnica convencional, envolvendo a

utilização de dois eléctrodos tipo metal-óxido metálico. Conhecidos que são com rigor os valores das pressões de equilíbrio do oxigénio nos sistemas considerados [51], torna-se fácil calcular a diferença de potencial eléctrico que é necessário aplicar à pastilha para que a corrente idrónica se anule. Esta solução alternativa permite trabalhar sempre com o mesmo par de eléctrodos de coexistência, mas exige um conjunto de medições a temperaturas distintas. Atendendo às diferentes dependências da temperatura das energias de formação dos óxidos incluídos nos eléctrodos, para ensaios a temperaturas diferentes, importa proceder a correcções na diferença de potencial aplicado. A análise dos resultados experimentais pressupõe ainda que as componentes da condutividade electrónica exibem uma dependência da pressão de oxigénio como referido na eq. (3.12), e uma dependência exponencial da temperatura. Deste modo, as componentes da condutividade electrónica tipo-n e tipo-p respeitarão a forma geral:

$$\sigma_n = \sigma_{n,ref} \exp(-E_n/RT) P_{O_2}^{-1/4} \quad (5.22)$$

$$\sigma_p = \sigma_{p,ref} \exp(-E_p/RT) P_{O_2}^{1/4} \quad (5.23)$$

sendo o índice "ref" relativo a uma pressão de oxigénio unitária, e representando E_p e E_n os valores das energias de activação associadas às condutividades tipo-p e n. Incorporando as eq.s (5.22) e (5.23) na relação (3.29), pode-se obter uma expressão relacionando a corrente electrónica com valores de condutividade referidos a um estado padrão, energias de activação associadas a estas componentes da condutividade, temperatura, e voltagem aplicada. Os restantes parâmetros nesta

expressão serão constantes. A diferença de potencial eléctrico aplicada a cada temperatura, sendo determinada como antes foi referido, pode ser expressa em função das pressões de oxigénio de equilíbrio correspondentes aos sistemas metal-óxido metálico seleccionados. Para o presente caso, o resultado final desta derivação será:

$$I_e = (SRT/FL) \cdot [\sigma_{p,ref} (P^{1/4} - P'^{1/4}) \exp(-E_p/RT) + \sigma_{n,ref} (P'^{-1/4} - P^{-1/4}) \exp(-E_n/RT)] \quad (5.24)$$

sendo P e P' as pressões parciais de oxigénio correspondentes aos equilíbrios metal-óxido metálico à temperatura considerada, para os sistemas Cu, Cu_2O e Ni, NiO , respectivamente. Assim, com base num conjunto de quatro ensaios em função da temperatura é possível determinar os valores das condutividades e respectivas energias de activação, conforme apresentadas na eq. (5.24). A representação gráfica da corrente electrónica em função da temperatura encontra-se na Fig. 5.23, e o arranjo experimental encontra-se esquematicamente representado na Fig. 4.6(B). A conservação da atmosfera do forno em condições próximas do valor de equilíbrio para o sistema Ni/NiO permitiu trabalhar durante dias consecutivos sem anular o poder tampão da mistura metal-óxido metálico. Assim, os valores obtidos correspondem a equilibriações bastante longas, tendo-se verificado a reprodutibilidade de resultados ao longo de subidas e descidas de temperatura. Com base nos valores determinados com esta solução, procedeu-se ao cálculo dos valores das componentes da condutividade electrónica para uma temperatura de $1000^\circ C$ e uma pressão de oxigénio de 1 atm, seguidamente listados.

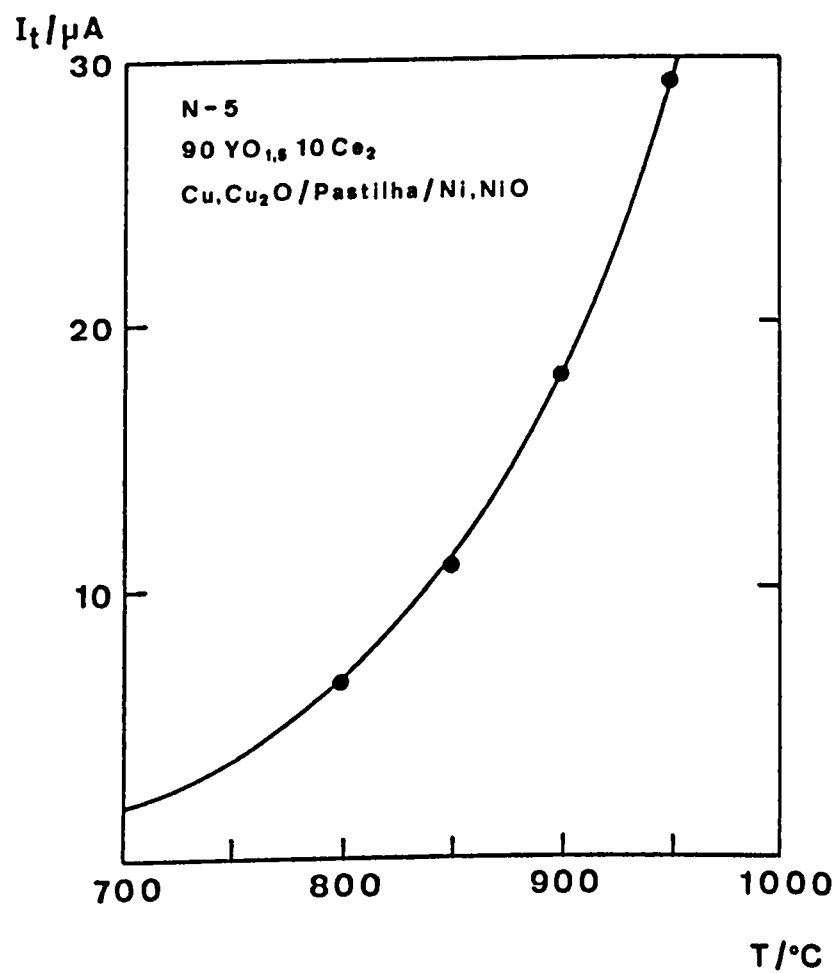


Fig. 5.23 - Resultados experimentais obtidos pela técnica do eléctrodo polarizante, apresentados conforme referido no texto junto (pág. 157).

$$\sigma_n = 2,42 \cdot 10^{-4} \text{ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$$

$$\sigma_p = 8,67 \cdot 10^{-4} \text{ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$$

A selecção desta pressão de oxigénio como referência baseia-se no interesse em conhecer valores característicos destas grandezas em condições ambiente próximas da composição normal do ar.

O conjunto de resultados obtido com esta técnica pode-se considerar inconclusivo. As limitações experimentais impediram que fossem aplicadas com êxito as mesmas soluções para as diversas composições em análise. Relativamente aos valores de condutividade determinados, revelaram-se pouco coerentes com os calculados a partir das medições de corrente alterna. A dificuldade em fabricar electrodos que bloqueiem efectivamente o acesso de oxigénio à pastilha, e a lentidão na obtenção de equilíbrio entre as pastilhas e a atmosfera, terão sido as causas essenciais do insucesso na aplicação desta técnica. Note-se a este propósito que as correntes iónicas impostas às bombas de zircónia para conservarem a atmosfera do forno em condições redutoras atingem alguns mA. Nestas circunstâncias é evidente que a entrada de oxigénio no forno é muito significativa em comparação com a quantidade de oxigénio eventualmente transportada através das pastilhas. Conseguir impedir completamente o acesso do oxigénio até à interface electrodo polarizante/pastilha, e posterior transporte sob a forma de corrente iónica, torna-se uma questão problemática perante a quantidade deste gás em circulação no forno.

5.3.2 Análise das propriedades electroquímicas do óxido de ítrio dopado com óxido de cério

Na Tab. 5.2 apresenta-se o resumo dos resultados obtidos com base nas medições de condutividade em corrente alterna, que servirão de suporte à presente discussão, atendendo ao conjunto de limitações verificadas na aplicação das restantes técnicas experimentais. Os valores incluídos nesta Tabela permitem o cálculo de qualquer das componentes da condutividade eléctrica em função da temperatura e pressão parcial de oxigénio, admitindo que qualquer destas componentes pode ser expressa sob a forma geral:

$$\sigma = f.p.e \exp(E_a/RT) P_{O_2}^m \quad (5.25)$$

Nesta expressão f.p.e. designa o factor pré-exponencial, que pode ser ou não independente da temperatura, consoante o tipo de mecanismo de transporte de carga eléctrica a que se refere. A dependência da pressão parcial de oxigénio (potência m), embora não se encontre explicitada nesta tabela, corresponde aos valores de -1/4 e 1/4, relativamente às componentes de condutividade por electrões na banda de condução e buracos na banda de valência. Estas dependências das componentes da condutividade electrónica em relação à pressão de oxigénio resultam da discussão feita sobre a química de defeitos do óxido de ítrio. A condutividade iónica indicada supõe-se independente da pressão de oxigénio (m=0). Os valores de pressão a utilizar no cálculo das componentes da condutividade, com base na eq. (5.25) e valores da Tab. 5.2, deverão estar expressos em atm. Este facto resulta da opção feita pela apresentação de

TABELA 5.2

Resumo de resultados relativos à condutividade eléctrica
do óxido de ítrio dopado com óxido de cério^(1,2)

Composição (% catiões)		Condutividade iónica	Condutividade por electrões na b.c.	Condutividade por buracos na b.v.
99Y:1Ce	f.p.e.	$2,13 \cdot 10^3/T$	4,21	$8,27 \cdot 10^{-1}$
	Ea (eV)	1,99	3,12	1,82
	(KJ/mol)	(194)	(304)	(177)
(por pequenos polarões)				
95Y:5Ce	f.p.e.	$2,29 \cdot 10^4/T$	$8,81 \cdot 10^3/T^{(3)}$	2,67
	Ea (eV)	2,04	1,95	1,85
	(KJ/mol)	(199)	(190)	(180)
(por pequenos polarões)				
90Y:10Ce	f.p.e.	$1,61 \cdot 10^4/T$	$1,98 \cdot 10^4/T^{(3)}$	$4,30 \cdot 10^{-1}$
	Ea (eV)	1,79	2,39	1,53
	(KJ/mol)	(175)	(233)	(149)

⁽¹⁾ O modo de cálculo dos valores das componentes da condutividade encontra-se definido no texto (págs 160 e 162).

⁽²⁾ A unidade de condutividade resultante da aplicação destes parâmetros é o $\text{ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$.

⁽³⁾ A justificação para os diferentes tipos de expressões utilizadas resulta da discussão dos resultados experimentais.

expressões, que permitam o cálculo rápido dos valores de condutividade relativos a uma pressão de oxigénio de referência de 1 atm, que constitui um padrão com maior interesse prático do que a pressão de 1 Pa. As expressões apresentadas para o factor pré-exponencial da condutividade electrónica pressupõem que o mecanismo dominante, a baixas pressões de oxigénio, para as composições com 5% e 10% de dopante, envolve o salto de um pequeno polarão (buraco e polarização associada) entre iões de cério 4+ e 3+. A inclusão desta componente da condutividade na coluna relativa ao mecanismo de transporte de carga por electrões na banda de condução resulta pois exclusivamente da idêntica dependência exibida em relação à pressão parcial de oxigénio, no domínio explorado experimentalmente. A justificação para as opções quanto à natureza dos mecanismos de transporte de carga será apresentada no decurso da presente discussão. Os valores de E_a e f.p.e. foram obtidos a partir duma representação tipo Arrhenius de $\ln(\sigma)$ vs. $1/T$ ou $\ln(\sigma.T)$ vs. $1/T$, consoante o tipo de mecanismo de condução admitido como apropriado. No primeiro tipo de representação incluíram-se os mecanismos de condução por defeitos electrónicos em banda, e no segundo, por defeitos iónicos e pequenos polarões, atendendo ao tipo de dependência da mobilidade dos diversos defeitos em relação à temperatura (Cap. 2). Na Fig. 5.24 representaram-se todas as linhas de acordo com o segundo tipo de relação, embora os parâmetros tenham sido determinados como referido. Os valores relativos às componentes da condutividade electrónica foram extrapolados para uma pressão de oxigénio de referência de 1 atm. Deste modo torna-se possível proceder à comparação da importância relativa das diversas componentes da condutividade em condições de pressão de oxigénio próximas da ambiente.

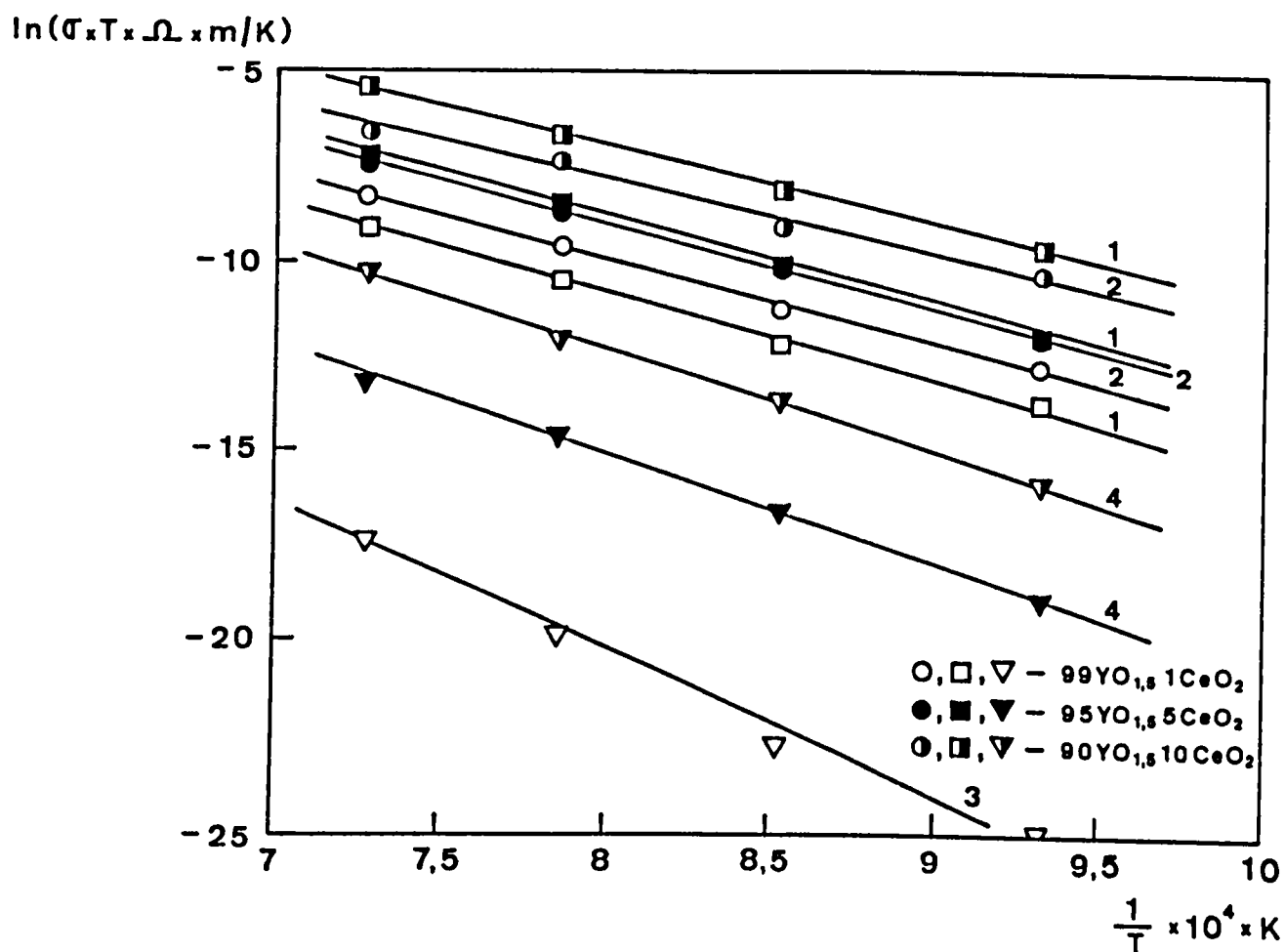


Fig. 5.24 - Representação tipo Arrhenius de $\ln(\sigma \cdot T)$ vs $1/T$, para as diferentes componentes da condutividade eléctrica.

1. Mecanismo de condução por oxigénios intersticiais
2. Mecanismo de condução por buracos na banda de valência
3. Mecanismo de condução por electrões na banda de condução
4. Mecanismo de condução por pequenos polarões

Do conjunto de resultados experimentais apresentados, analisar-se-ão em maior detalhe os relativos às dependências da condutividade e dos limites do domínio iônico em relação à composição. Dois factores fundamentais devem ser salientados relativamente a este respeito: 1. o deslocamento progressivo do limite inferior do domínio iônico para valores superiores de pressão de oxigénio, com o aumento da percentagem de dopante; 2. o aumento muito significativo dos valores da condutividade electrónica na gama das baixas pressões de oxigénio, também com o aumento da percentagem de dopante.

5.3.2.1 Condutividade iónica

Na discussão já realizada sobre a química de defeitos do óxido de ítrio, admitiu-se que a introdução de um dopante tetravalente em concentrações significativas, originaria a criação de uma região extrínseca, onde os defeitos iónicos dominantes seriam os oxigénios em posição intersticial. Nesta região, a condição simplificada de electroneutralidade toma a forma:

$$[F_{M^{\bullet}}] = 2 [O_i^{\bullet}] \quad (5.26)$$

Com base nesta condição e na eq. (2.30), relacionando a condutividade com a mobilidade dos defeitos, valência, e concentração, pode-se concluir de imediato que não existindo qualquer variação da mobilidade dos defeitos com a concentração, um aumento desta deverá saldar-se num aumento proporcional de condutividade iónica. Mesmo considerando a redução do íão cério,

o aumento do nível de dopante na ítria deveria saldar-se num aumento proporcional da concentração de oxigénios intersticiais numa fracção considerável da região extrínseca, englobando o domínio de pressões de oxigénio explorado em termos experimentais.

Analisando o efeito do nível de dopante sob outro ponto de vista, pode-se concluir que um aumento da concentração deste de 1:10, tal como se ensaiou experimentalmente, deveria originar um alargamento da região extrínseca de oito ordens de grandeza de pressão de oxigénio. Este valor resulta da aplicação das eq.s (2.9) e (2.10). Em termos de domínio iónico, o resultado deveria ser idêntico, admitindo que as mobilidades dos defeitos iónicos e electrónicos não sofrem variações significativas com a concentração de defeitos. Contudo, a análise da Fig. 5.21 permite concluir que o acréscimo do nível de dopante na ítria não produziu o efeito referido. Embora se tenha verificado um alargamento significativo do domínio iónico no que respeita ao seu limite superior, o valor deste alargamento é inferior às seis ordens de grandeza estimáveis a partir da eq. (2.10). Relativamente ao limite inferior, o efeito é mesmo o oposto do esperado. A composição estudada que exhibe condutividade predominantemente iónica em condições mais redutoras é a referente a 1% de dopante. O aumento da concentração de dopante provoca um deslocamento muito significativo dos valores do limite inferior do domínio iónico no sentido das altas pressões. Este resultado é diferente do obtido por Volchenkova e Zubankova [16], relativo ao sistema ítria-háfnia, que verificaram um alargamento do domínio iónico com o aumento da percentagem de háfnia na solução sólida, tal como se evidencia na Fig. 5.25. Sendo o resultado de

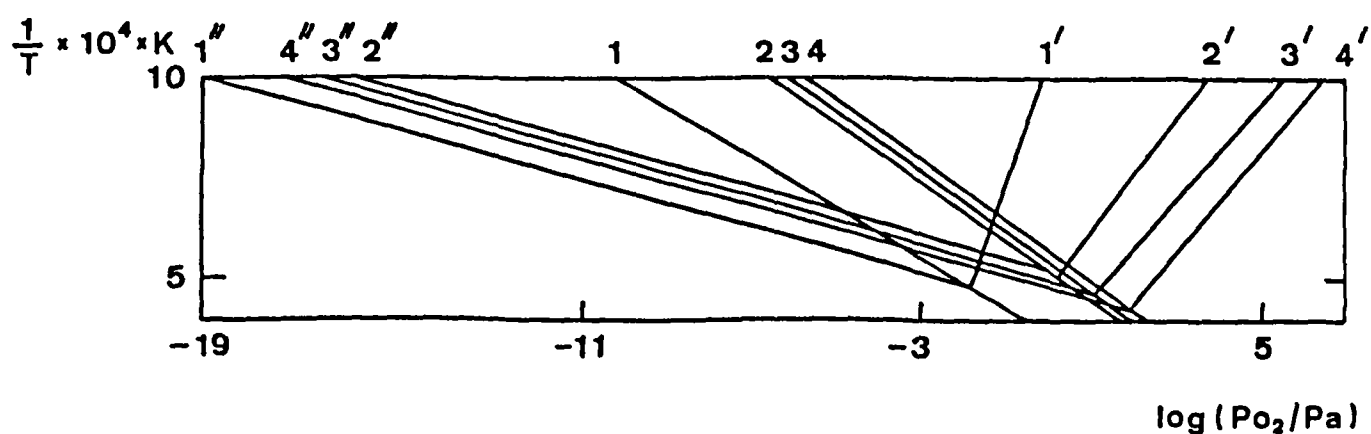


Fig. 5.25 - Limites dos domínios iônicos em composições do sistema itria-háfnia, segundo Volchenkova e Zubankova [16]. Os números 1 a 4 referem-se a composições com 0, 0,2, 0,7, e 1,2% molar de háfnia. Os números sem apóstrofo referem-se às transições n,p.

Volchenkova e Zubankova coerente com as considerações antes feitas^(*), a justificação para comportamentos distintos nos dois sistemas considerados, deverá encontrar-se num crescimento reduzido da condutividade iónica com o nível de dopante no sistema itria-céria, e/ou num crescimento muito rápido da condutividade electrónica na gama das baixas pressões de oxigénio.

A análise da dependência da condutividade iónica em relação à composição, revela que o aumento da primeira com o nível de dopante foi superior à razão entre as concentrações de dopante. A razão entre as condutividades iónicas com 10% e 1% de dopante é em média cerca de 50. A mesma razão relativamente às composições com 5% e 1% de dopante é de cerca de 7. Este facto encontra-se evidenciado na Fig. 5.26, onde se pode verificar que o declive da relação entre a condutividade iónica e a concentração de cério, aumenta com esta última, e é superior a 1. Deste modo, a hipótese antes formulada relativa a um crescimento reduzido da condutividade iónica com o nível de dopante, não se adequa à evidência experimental. Atendendo a que nem o domínio iónico sofreu o alargamento previsto, nem a condutividade iónica cresceu proporcionalmente com o nível de dopante, justificam-se alguns comentários adicionais sobre as possíveis causas deste comportamento.

^(*)Nesta figura a evolução entre o óxido de ítrio puro e com o menor nível de dopante, não é coerente com o resultado obtido com acréscimo do dopante. Este facto sugere que o resultado relativo ao óxido de ítrio puro pode estar condicionado pela presença de uma impureza divalente.

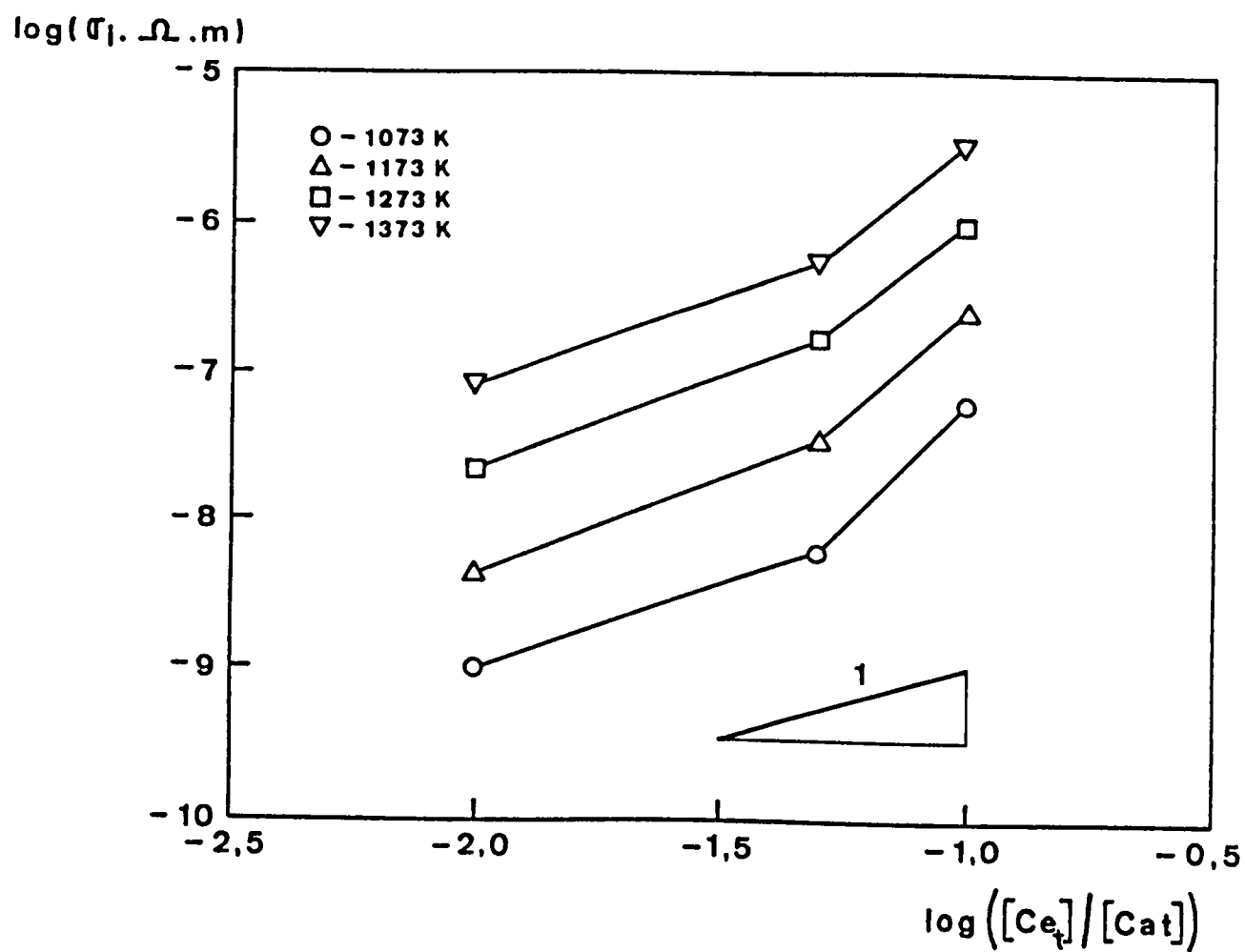


Fig. 5.26 - Relação entre o logaritmo da condutividade e o logaritmo da fracção de posições da sub-rede catiônica ocupada por íons de cério.

5.3.2.2 Mobilidade dos defeitos intersticiais de oxigênio no óxido de ítrio.

A análise do efeito da concentração de dopante na mobilidade dos defeitos intersticiais de oxigênio pode ser feita de dois modos diferentes. A primeira, consiste em admitir como válida a condição simplificada de electroneutralidade (5.26), excluir a hipótese de formação de associações de defeitos, e calcular a mobilidade dos defeitos intersticiais de oxigênio com base na eq. (2.30). A segunda, consiste em admitir a existência do processo de associação de defeitos, com uma entalpia dependente da sua concentração, e analisar as consequências daí resultantes. Neste caso, a relação (5.26) perde a sua validade, do mesmo modo que a mobilidade dos defeitos se torna dependente da concentração. Iniciar-se-á a presente discussão de acordo com a primeira metodologia referida, deixando-se para uma fase final a análise dos limites de validade de ambas as abordagens.

Procedeu-se ao cálculo das mobilidades dos defeitos intersticiais de oxigênio com base na eq. (2.30), partindo dos valores de condutividade iônica apresentados na Tab. 5.2, e dos valores de concentração de defeitos correspondentes à condição (5.26). Analisaram-se em separado os casos relativos às diferentes concentrações de dopante. Para uma temperatura de 1000°C, os valores de mobilidade calculados são:

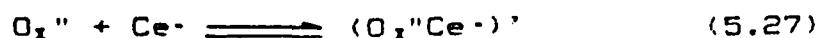
$$5,09 \cdot 10^{-8} \text{ V/cm}^2 \cdot \text{s} \text{ (1\% dopante)}$$

$$7,93 \cdot 10^{-8} \text{ V/cm}^2 \cdot \text{s} \text{ (5\% dopante)}$$

$$2,33 \cdot 10^{-7} \text{ V/cm}^2 \cdot \text{s} \text{ (10\% dopante)}$$

Estes valores exibem um crescimento significativo com a concentração de dopante, como seria razoável esperar a partir da tendência já observada em relação à condutividade iônica. Interessa contudo proceder à sua comparação com valores de outros sistemas. Volchenkova e Zubankova [16] referem que a mobilidade dos oxigênios intersticiais no sistema ítria-háfnia pode ser descrita pela relação $u_i = 0,55 \cdot \exp(-1,80/kT)$. Para uma temperatura de 1000°C, o resultado obtido será de $4,06 \cdot 10^{-9}$ cm²/V.s. Verifica-se assim que os dois primeiros valores se encontram na ordem de grandeza determinada por Volchenkova e Zubankova, enquanto o último lhe é cerca de 5 vezes superior. Atendendo a que o trabalho destes autores se centrou em composições com reduzido nível de dopante, conclui-se existir um acordo razoável entre os valores calculados para estas condições em ambos os sistemas. Por outro lado, considerando que este resultado tem como pressuposto que todos os oxigênios intersticiais se encontram livres, um acréscimo de mobilidade dos defeitos deveria resultar duma diminuição da energia de migração com o aumento da concentração de dopante. Abordar-se-á agora a hipótese alternativa.

O processo de associação de defeitos no óxido de ítrio nunca foi estudado, contrariamente ao verificado com diversos óxidos com a estrutura da fluorite. Contudo, por analogia com este tratamento, no presente caso em que se verifica a presença de um dopante tetravalente em posição substitucional, a reacção de associação de defeitos poderá envolver a formação de um par entre o catião dopante e um oxigénio intersticial:



Atendendo à mobilidade muito reduzida dos catiões na rede, a formação de um par de defeitos com carga negativa será a mais razoável. A baixas temperaturas, quando a associação de defeitos se supõe quase completa, cerca de metade dos iões de cério encontrar-se-á incorporada em pares de defeitos deste tipo. O limite de temperatura a partir do qual este processo se torna irrelevante é questionável. Muitos dos trabalhos realizados sobre este tema incidem sobre temperaturas inferiores a 600°C, embora alguns autores admitam que o processo se estende até temperaturas idênticas às utilizadas no presente trabalho [39].

A estimativa sobre a temperatura a partir da qual se pode admitir irrelevante o processo de associação de defeitos pode ser feita de diferentes modos. Em termos experimentais, uma representação tipo Arrhenius do $\ln(\sigma.T)$ vs. $1/T$ deve exibir três regiões distintas. Uma, correspondendo às temperaturas mais elevadas, relativa ao comportamento intrínseco do material. Outra, numa gama de temperatura intermédia, correspondendo à região onde a população de defeitos transportadores de carga é determinada pela presença de uma impureza ou dopante aliovalente. Finalmente, para temperaturas reduzidas, a população de defeitos transportadores de carga será determinada pelo equilíbrio termodinâmico entre os defeitos livres e os seus pares. Torna-se igualmente possível avaliar a evolução com a temperatura da fracção de defeitos não associados, partindo de valores de entalpias de migração de defeitos, determinadas a partir de sistemas com elevada pureza, e tratando em termos de química de defeitos o processo de associação. Este procedimento

encontra-se analisado em detalhe por Kilner et al. [39,111], para materiais com a estrutura da fluorite.

A dependência entre a entalpia de associação de defeitos e a respectiva concentração, verificada com base em medições de condutividade eléctrica, pode ser exemplificada com os trabalhos de Wang et al. [42], e Gerhardt-Anderson e Nowick [41]. Os primeiros autores estudaram o comportamento do sistema zêria-ítria, em composições ricas em zêria (>90%), tendo concluído que numa gama diluída de concentrações de dopante (<2% molar), se verificava uma diminuição progressiva da entalpia de activação da condutividade iónica com o nível de dopante. Na Fig. 5.27 reproduzem-se parcialmente os resultados obtidos por estes autores. Gerhardt-Anderson e Nowick, em trabalho relativo ao sistema zêria-escândio, identificaram igualmente uma redução da entalpia de activação da condutividade iónica, com níveis de dopante até 3% molar de óxido de escândio. Os ensaios experimentais estenderam-se até uma temperatura de 560°C. Em ambos os trabalhos, a redução verificada nas entalpias de activação da condutividade iónica, foi atribuída a uma diminuição da entalpia de associação de defeitos com a concentração.

A grande regularidade verificada no presente trabalho na evolução entre a condutividade e a composição a todas as temperaturas, juntamente com os valores já referidos de mobilidade, permite questionar qual a extensão do processo de associação de defeitos na gama de temperaturas considerada. Utilizando o método sugerido por Wang et al. [42], pode-se proceder à análise separada dos termos envolvidos na expressão

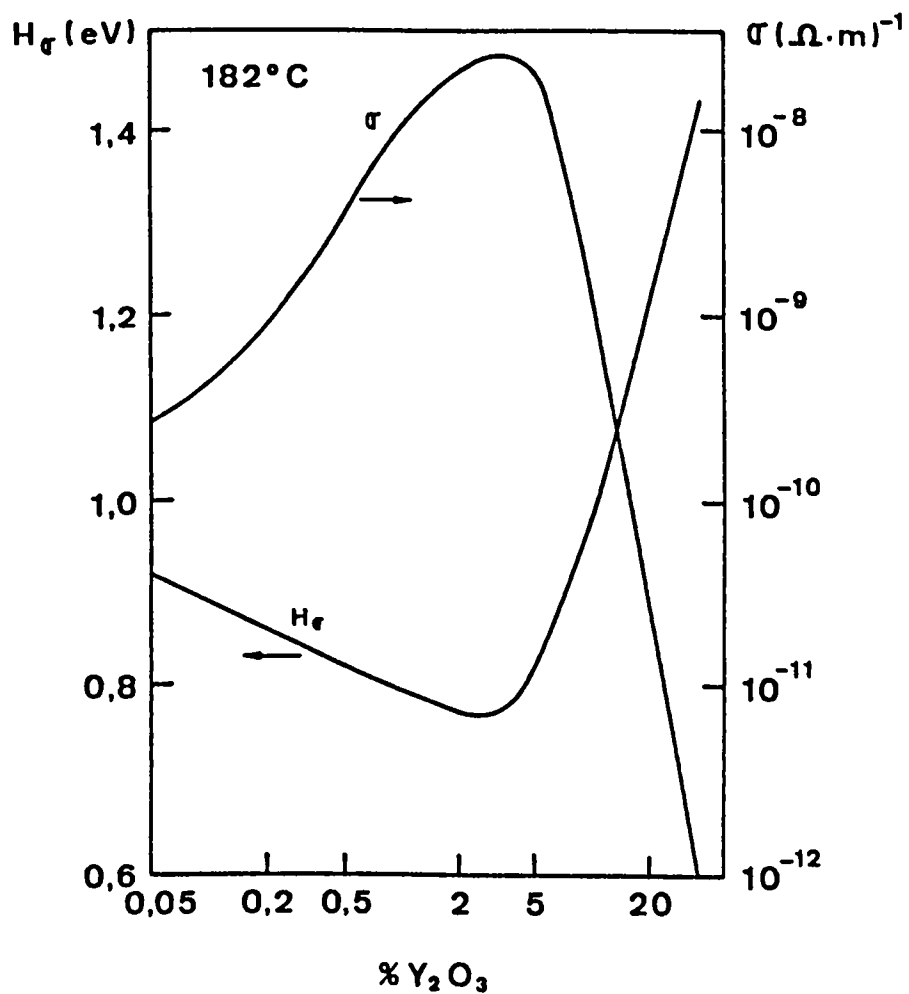


Fig. 5.27 - Evolução dos valores das entalpias de activação e da condutividade iónica no sistema cêria-ítria, em função do nível de dopante, segundo Wang et al. [42].

analítica da condutividade iônica, recorrendo aos parâmetros determinados a partir da representação de Arrhenius de $\ln (\sigma_i T)$ vs. $1/T$. Na Tab. 5.3 listam-se estes valores para as três composições estudadas, sendo a primeira coluna a referente ao f.p.e. e a segunda correspondente aos valores de entalpia de activação (H_a).

Da análise destes parâmetros pode-se concluir que o crescimento "anormal" da condutividade iônica com o nível de dopante resulta da redução da entalpia de activação do processo. Admitindo que o valor desta entalpia em materiais com elevadas concentrações de defeitos é o somatório de um termo relativo à entalpia de associação de defeitos (variável com a composição), e de um termo relativo à entalpia de migração (independente da composição) [42], a sua diminuição com o aumento do nível de dopante entre 1% e 10% poderia justificar-se com uma redução da entalpia de associação entre defeitos. Significativamente, esta tendência é idêntica à identificada por Volchenkova e Zubankova para níveis de dopante muito reduzidos (Tab. 5.3). No caso tratado por Volchenkova e Zubankova, a redução verificada com o aumento da concentração de dopante, corresponderia no essencial ao fenómeno já identificado por outros autores, embora num domínio de concentrações muito reduzido. O valor determinado por estes autores como relativo ao óxido de ítrio puro, não pode aqui ser usado como elemento de comparação. Admitindo tratar-se de um valor característico do comportamento intrínseco do óxido de ítrio, ou do efeito duma impureza divalente, o mecanismo de condução iônica deverá ser diferente do verificado com um dopante tetravalente, conforme se referiu na discussão sobre a

TABELA 5.3

Comparação entre os valores do f.p.e. e da H_T relativos à condutividade iónica em sistemas com base no óxido de ítrio

Composição	$\ln(\text{f.p.e.})$	H_T eV (KJ/mol)
99YD _{1.81} CeO ₂	7,66	1,99 (194)
95YD _{1.85} CeO ₂	10,04	2,04 (199)
90YD _{1.810} CeO ₂	9,69	1,79 (175)
Y ₂ O ₃	--	1,78 ⁽¹⁾ [16] (174)
Y ₂ O ₃ c/ 0,2 HfO ₂	--	2,12 ⁽¹⁾ [16] (207)
Y ₂ O ₃ c/ 0,5 HfO ₂	--	2,04 ⁽¹⁾ [16] (199)
Y ₂ O ₃ c/ 0,7 HfO ₂	--	1,98 ⁽¹⁾ [16] (193)
Y ₂ O ₃ c/ 1,0 HfO ₂	--	2,07 ⁽¹⁾ [16] (202)

⁽¹⁾ Os valores de H_T são calculados na base de $\ln \sigma_i$ vs $1/T$. Atendendo a que o sentido evidenciado na evolução das entalpias de activação com o nível de dopante não se altera pela adopção deste método de cálculo, procedeu-se à utilização directa dos valores fornecidos pelos autores.

química de defeitos. Mesmo na eventualidade da presença de uma impureza tetravalente a fixar a concentração de oxigénios intersticiais, tornar-se-ia indispensável que o catião estranho possuisse as mesmas características do háfnio, para que o valor da entalpia de associação de defeitos se aproximasse do característico dos pares de defeitos envolvendo esta espécie, e a comparação se tornasse possível. A irregularidade de comportamento na evolução entre os valores dos limites do domínio iónico para o óxido de ítrio puro e com dopante verificada por estes autores (Fig. 5.25), torna questionável esta hipótese.

Da presente discussão pode-se concluir que a dependência da condutividade iónica em relação à concentração de dopante pode estar relacionada com a variação de qualquer das componentes da entalpia de activação, além da dependência exibida pela própria concentração de defeitos livres. A hipótese de se verificar uma redução da entalpia de migração de defeitos com o aumento do nível de dopante, pode resultar da diferença existente entre os raios dos catiões de cério e de ítrio, que origina um aumento progressivo do parâmetro de rede com o nível de dopante, podendo este efeito facilitar o processo de migração dos defeitos intersticiais de oxigénio. Esta explicação estaria de acordo com diversos autores [112,113] que estudaram o mecanismo de condução iónica em materiais com estruturas tipo fluorite e derivadas, e que sugerem que o termo variável da entalpia de activação da condutividade iónica, dependente da composição e grau de ordenamento da estrutura, está relacionado com o trajecto do

defeito no processo de migração entre posições consecutivas, tendo concluído que um aumento do parâmetro da célula unitária reduzia as exigências energéticas deste processo.

Relativamente ao processo de associação de defeitos, é aceite que mesmo para níveis de dopante inferiores a 1%, se verificam interacções entre defeitos. Hohnke [114,115] sugere que os defeitos iónicos envolvidos no transporte de carga eléctrica em materiais com a estrutura da fluorite, se podem encontrar em três estados diferentes: completamente isolados, associados, e fortemente localizados. Os dois primeiros estados poderão ser encontrados para níveis de concentrações de lacunas de oxigénio correspondentes a uma fracção de cerca de 4% do total de posições da sub-rede aniónica. Este valor de concentração de lacunas corresponde aproximadamente ao máximo de condutividade a temperatura constante, em função da concentração de dopante. O último estado de associação de defeitos, surgirá para níveis de concentração superiores ao antes referido, tendo já sido identificada a existência de microdomínios com características estruturais próprias [116,117].

O desenvolvimento do presente trabalho não permitiu a obtenção da informação indispensável para uma avaliação da importância relativa dos efeitos anteriormente discutidos. Considera-se este tema como uma das áreas com interesse para futura investigação, em particular pela especificidade da estrutura do material e mecanismo de condução.

5.3.2.2 Condutividade electrónica

Analisando os valores da condutividade electrónica relativos às condições mais redutoras, verifica-se que o crescimento desta componente com o nível de dopante é bastante significativo. Admitindo tratar-se de um mecanismo de transporte de carga por electrões na banda de condução, e tomando como referência as composições com 1 e 10% de dopante, pode-se estimar a dependência da concentração desta espécie em relação à concentração de dopante. O domínio de pressões de oxigénio explorado experimentalmente corresponde em princípio a uma parcela da região extrínseca. Nesta região a condição simplificada de electroneutralidade é a (5.26), conforme se referiu. Incorporando as relações (2.4) e (2.5) em (5.26), pode-se concluir que, com a temperatura e pressão de oxigénio constantes, a concentração de electrões na banda de condução é proporcional à potência 1/2 da concentração de dopante:

$$n = (K_1/2K_2)^{1/2} \cdot P_{O_2}^{-1/4} \cdot [F_{M^{+}}]^{1/2} \quad (5.27)$$

Assim, o aumento de uma ordem de grandeza da concentração dum dopante tetravalente no óxido de ítrio, deveria ser acompanhado por um ligeiro aumento da concentração de electrões na banda de condução (inferior a uma ordem de grandeza). Este aumento convertido em termos de condutividade, admitindo a conservação da mobilidade, fica muito aquém do aumento de mais de três ordens de grandeza verificado experimentalmente (Fig. 5.28). Pode-se pois concluir que a diferença mais significativa entre a evolução prevista e observada da extensão do domínio idrico com a composição, resulta do crescimento muito rápido da

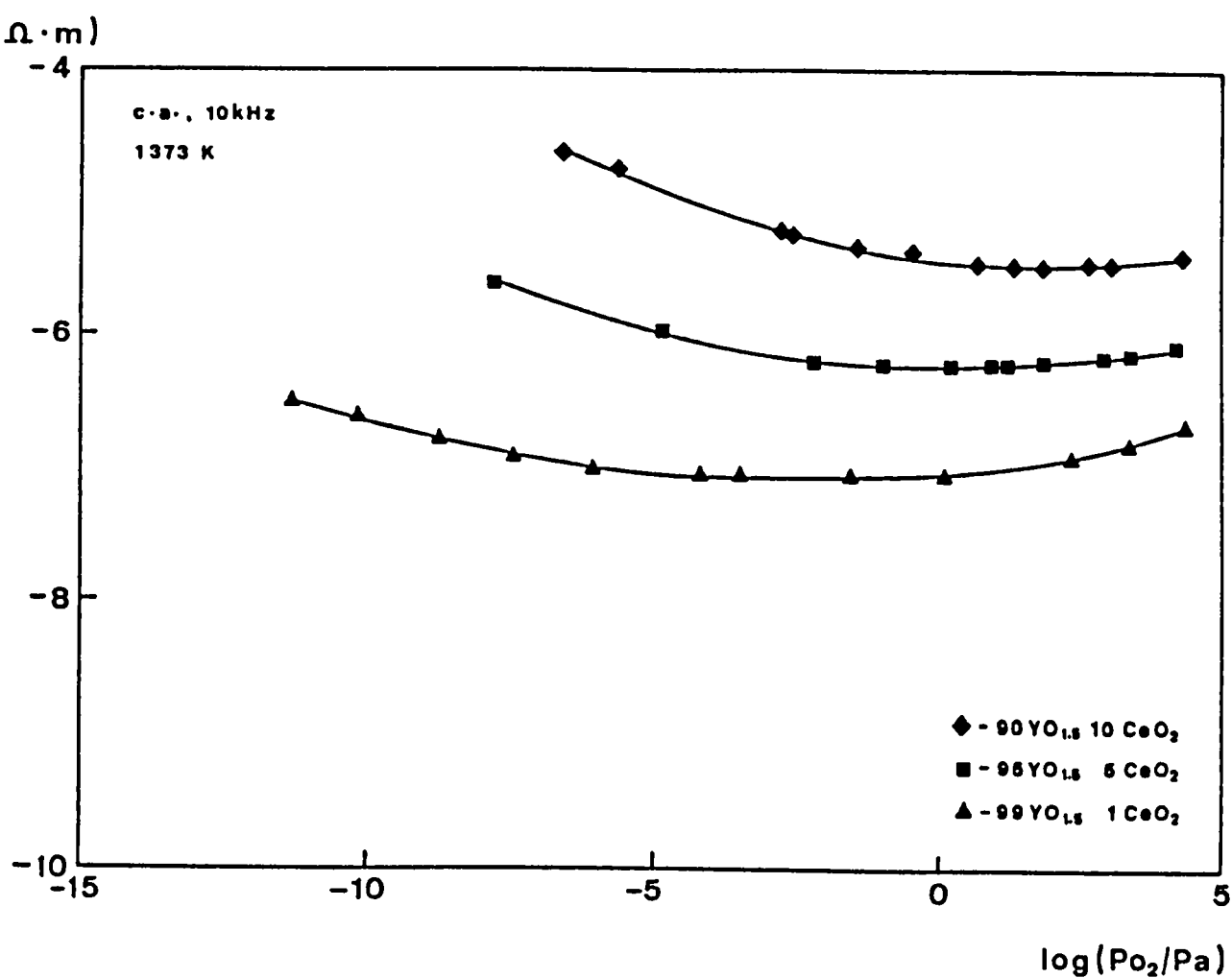


Fig. 5.28 - Evolução da condutividade eléctrica a temperatura constante em função da pressão parcial de oxigénio, para três composições distintas, evidenciando o rápido crescimento desta com o nível de dopante, na gama das pressões redutoras.

condutividade electrónica na gama das baixas pressões de oxigénio. Este comportamento é diferente do identificado por Volchenkova e Zubankova no sistema itria-háfnia.

A explicação para a diferença de comportamento verificada num e noutro caso deverá residir nas características distintas dos dopantes considerados. O ião Hf^{4+} conserva o seu estado de oxidação mesmo em condições redutoras idênticas às utilizadas nos dois trabalhos. O ião Ce^{4+} sofre facilmente redução, introduzindo elementos novos na química de defeitos das soluções sólidas de óxidos em que se encontre presente, conforme se referiu no início deste trabalho. Este facto é particularmente significativo atendendo a que o modelo até agora considerado admite que somente as condutividades associadas ao deslocamento de buracos na banda de valência e de electrões na banda de condução, contribuem significativamente para a condutividade electrónica total. Contudo, ao considerar-se o efeito na condutividade da dopagem com óxido de cério, a existência de elevadas concentrações de iões de cério com diferentes estados de oxidação permite considerar a existência doutro mecanismo de condução electrónica, por salto, com contributo significativo para a condutividade total do material. Recorrendo novamente à notação de Kroger-Vink, a condutividade por salto será proporcional ao produto da concentração de $Ce\cdot$, pela fracção de posições da sub-rede catiónica ocupadas por Ce . O primeiro valor será o respeitante à concentração de pequenos polarões, enquanto o segundo respeitará à probabilidade de a espécie Ce ocupar uma posição da sub-rede catiónica vizinha. Contudo, o valor destas duas concentrações está limitado pelo valor da concentração total de dopante, pelo que este termo, do qual depende a

condutividade por salto, terá um máximo que corresponderá à condição de igualdade entre as concentrações das espécies referidas. Tomando novamente como base as composições com 1 e 10% de dopante, pode-se calcular que a razão entre estes máximos, será de 100. Na Fig. 5.29 representa-se a evolução do produto antes referido com a pressão parcial de oxigénio, podendo-se verificar o rápido crescimento deste produto com o aumento da concentração de dopante, relativamente à concentração de electrões na banda de condução. Pode-se ainda verificar que os valores de pressão de oxigénio correspondentes ao máximo do produto entre concentrações são diferentes, pelo que a razão entre os produtos das concentrações de cério nos diferentes estados de oxidação pode atingir valores superiores a 100. Justifica-se proceder a uma estimativa mais exacta do acréscimo de condutividade resultante de variações exclusivas nos termos relativos a concentrações de defeitos.

O crescimento da componente de condutividade associada ao mecanismo de salto resulta do crescimento da fracção de posições da sub-rede catiónica ocupadas pela espécie Ce, associado à conservação da concentração da espécie Ce⁺. Somente em condições consideravelmente redutoras, se verificará uma diminuição significativa da concentração desta espécie. Além da conservação da concentração de Ce⁺, são também válidas as eq.s (5.27) e (2.21). Incorporando estas relações no cálculo do produto de concentrações a que se tem vindo a fazer referência, pode-se concluir que a temperatura e pressão de oxigénio constante:

$$[Ce^+].[Ce]/[Cat] \propto [Ce^+]^{3/2} \quad (5.28)$$

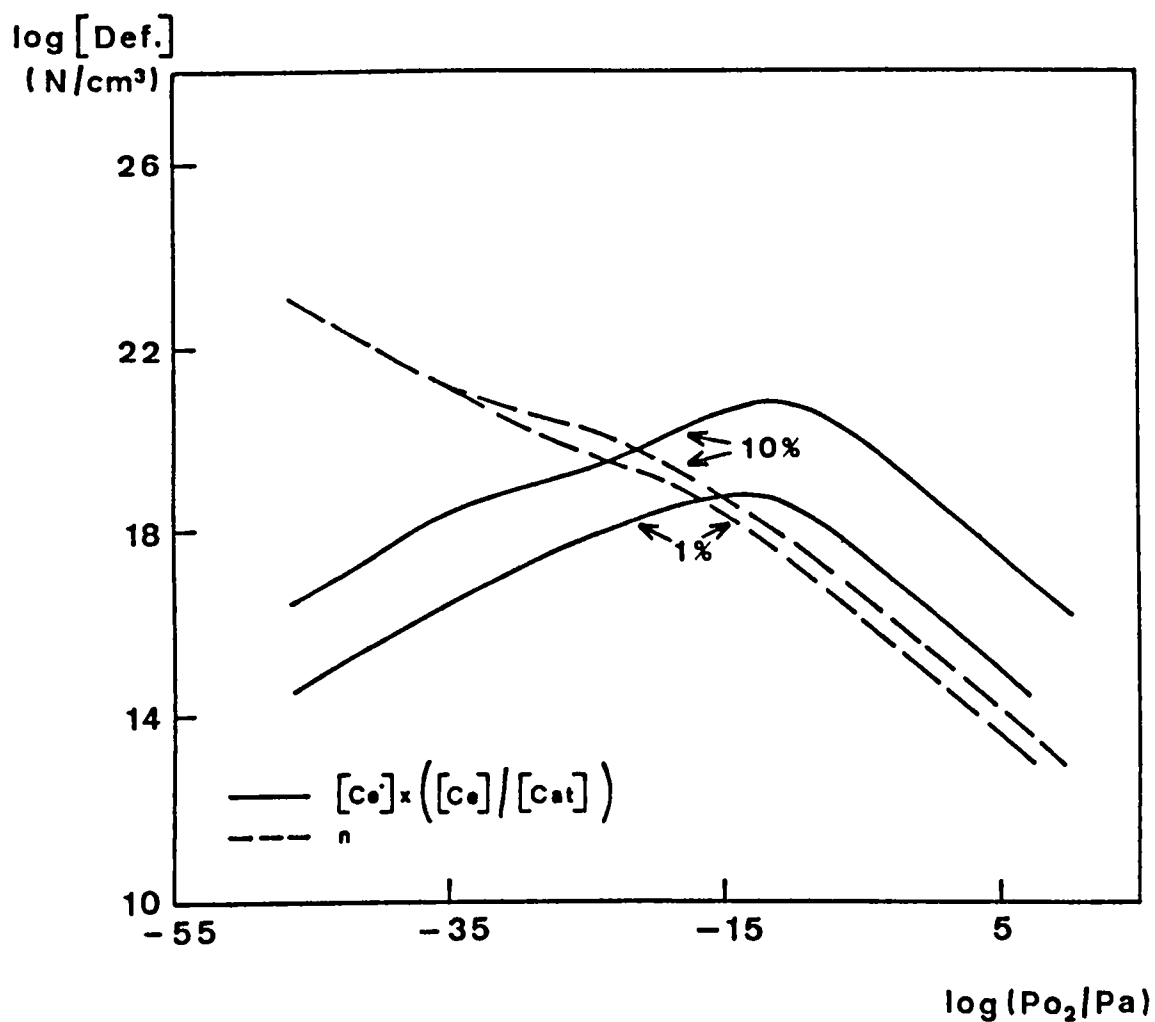


Fig. 5.29 - Evolução dos termos directamente dependentes das concentrações de defeitos, associados aos mecanismos de condução por electrões na banda de condução e por pequenos polarões, em função da pressão parcial de oxigénio e do nível de dopante.

designando por [Cat] a concentração de posições ocupadas por catiões. Esta relação permite concluir que o termo relativo às concentrações de defeitos cresce segundo a potência $5/2$ da concentração de dopante. Mesmo assim, o crescimento desta componente da condutividade eléctrica para os valores de concentração de dopante utilizados no presente trabalho encontra-se aquém do verificado experimentalmente.

Atendendo às limitações de ambas as hipóteses ensaiadas, torna-se necessário analisar em maior detalhe o mecanismo de condução presente nestas circunstâncias. A dependência da condutividade em relação à composição, temperatura, e pressão parcial de oxigénio pode ser separada em três contribuições dependentes destas variáveis, tal como se sugeriu na relação (5.25). A primeira envolve os parâmetros dependentes da concentração de defeitos. A segunda corresponde ao termo sob a forma de exponencial, que descreve a dependência da temperatura. A terceira contribuição respeita à dependência da pressão parcial de oxigénio. Este último termo não será considerado para a presente discussão já que não interfere nos resultados obtidos. As duas primeiras contribuições podem ser determinadas a partir de representações tipo Arrhenius, nos termos já referidos. Contudo, admitindo que o mecanismo de condutividade corresponde ao deslocamento de pequenos polarões, o factor pré-exponencial deverá incluir um termo $1/T$, resultante da dependência da temperatura da mobilidade desta espécie (eq.(2.34)), enquanto para um mecanismo de condução em banda, a mobilidade será independente da temperatura [33]. Assim, os valores das energias de activação deverão ser obtidos a partir de representações de Arrhenius distintas, tipo $\ln \sigma$ vs $1/T$ ou

$\ln \sigma T$ vs $1/T$. Na Tab. 5.4 apresenta-se o resumo dos resultados obtidos considerando as duas hipóteses de mecanismos de condução como dominantes (por salto e em banda), calculados a partir das medições de condutividade eléctrica em corrente alterna. Atendendo ao reduzido domínio de temperaturas considerado, os valores de energias de activação obtidos dos dois modos são próximos.

Com base nos valores indicados na Tab. 5.4, e tomando como referência os relativos às composições com 1% e 5% de dopante, verifica-se uma redução de cerca de 10 vezes no factor pré-exponencial, enquanto a energia de activação sofre uma redução de cerca de 25%. A redução do f.p.e não é razoável, admitindo um aumento de concentração de defeitos transportadores, tal como se pode concluir da discussão já realizada. Deste modo, estas duas evoluções em conjunto poderão indicar que se está na presença de mecanismos de condutividade distintos. Neste caso, com 1% de dopante, o contributo mais significativo para esta componente da condutividade electrónica pertenceria aos electrões na banda de condução. Com 5% de dopante, verificar-se-ia o predomínio do mecanismo de condutividade por salto. O grande acréscimo na condutividade por pequenos polarões, que permitiria a alteração da importância relativa entre os dois mecanismos, seria então o resultado conjunto do aumento da sua concentração e da diminuição da energia de activação com o aumento de dopante. Esta dependência pode ser razoável se se atender a que os catiões envolvidos no mecanismo de salto são os de cério, e para baixas concentrações de dopante, estes íons encontram-se separados por distâncias significativas, raras vezes sendo vizinhos próximos na

TABELA 5.4

Comparação entre parâmetros relativos a diferentes
mecanismos de condutividade electrónica⁽¹⁾

Composição	Cond. em banda		Cond. por salto	
	f.p.e.	Ea	f.p.e.	Ea
		eV		eV
		(KJ/mol)		(KJ/mol)
99YD _{1,51} CeO ₂	4,21	3,12 (304)	1,39.10 ⁴ /T	3,22 (314)
95YD _{1,55} CeO ₂	0,62	2,35 (229)	2,04.10 ³ /T	2,46 (240)
90YD _{1,510} CeO ₂	6,01	2,29 (223)	1,98.10 ⁴ /T	2,39 (233)

⁽¹⁾ Os f.p.e. são calculados com base em valores de condutividade expressos em $\text{ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$, e a pressão de referência é de 1 atm.

estrutura. Este tipo de relação entre a energia de activação associada ao mecanismo de salto e a concentração de dopante foi já observado por Van Dijk et al. [118], num estudo de propriedades eléctricas de um conjunto de soluções sólidas de fórmula geral $(\text{Tb}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+y}$ com $0 < x < 1$, e $0 < y < 0,25$. Estes autores concluíram que o mecanismo de condutividade electrónica envolvia o salto de pequenos polarões entre iões de térbio com diferentes valências, e sugeriram que o mecanismo de salto não se verifica exclusivamente entre vizinhos próximos na rede, mas

também entre iões separados por maiores distâncias. A cada tipo de salto corresponderá uma energia de activação distinta, que será tanto maior quanto maior for a distância. Nestes termos, o efeito da concentração não se fará sentir exclusivamente através do f.p.e. mas também através da energia de activação.

Finalmente, comparando os valores dos f.p.e. e das energias de activação relativos às composições com 5% e 10% de dopante, verifica-se que o primeiro aumentou cerca de 10 vezes enquanto a energia de activação diminuiu muito ligeiramente (cerca de 2%). O aumento verificado no factor pré-exponencial foi menos de duas vezes superior ao previsto para o termo associado às concentrações das espécies envolvidas no processo de salto, o que se pode considerar um acordo razoável. A redução diminuta verificada na energia de activação, indica que para qualquer das concentrações consideradas deverá ser dominante o salto de pequenos polarões entre vizinhos próximos na rede.

Para as composições com maior nível de dopante, o domínio de pressões de oxigénio estudado não permitiu identificar a presença do mecanismo de condução por electrões na banda de condução, característico do comportamento intrínseco do óxido de ítrio. Contudo, o mecanismo de condução por pequenos polarões tem papel dominante na condutividade electrónica somente enquanto as concentrações das espécies envolvidas forem elevadas, o que corresponde a um domínio de pressões de oxigénio limitado. Neste sentido, com pressões de oxigénio abaixo dos valores explorados no presente trabalho, deverá identificar-se a transição entre estes dois mecanismos.

Para completar esta análise torna-se indispensável verificar se a dependência da condutividade electrónica por pequenos polarões em relação à pressão parcial de oxigénio, é idêntica à assumida no processo de ajuste de parâmetros aos resultados experimentais, do qual resultaram os valores incluídos na Tab. 5.2. De acordo com o referido na apresentação dos parâmetros relativos às expressões descritivas das diversas componentes da condutividade, admitiu-se que a dependência da pressão parcial de oxigénio seria neste caso expressa pela potência $-1/4$. A verificação desta hipótese pode ser feita retomando algumas das relações apresentadas na discussão da química de defeitos.

Recorrendo à eq. (2.21), pode-se concluir que o produto das concentrações das espécies envolvidas no salto do pequeno polarão será dado por:

$$[Ce].[Ce^{\cdot-}]/[Cat] = [Ce^{\cdot-}]^n/(K_4.[Cat]) \quad (5.29)$$

Atendendo aos valores constantes da concentração de $Ce^{\cdot-}$, da fracção de posições da sub-rede cationica ocupadas por Ce, e de K_4 , a dependência do produto das concentrações em relação à pressão de oxigénio será a verificada para n, estando como tal de acordo com a hipótese inicial. Resta recordar que considerar constantes os valores das concentrações de oxigénios intersticiais e $Ce^{\cdot-}$ tem um rigor limitado, já que em todas as condições ambiente, uma fracção de cério estará no estado $3+$, de acordo com a reacção (2.20). Contudo, o valor desta fracção será muito baixo no domínio de pressões de oxigénio em análise, pelo que a aproximação será válida.

Quanto à componente de condutividade relativa ao transporte de carga por buracos na banda de valência, pode-se proceder a uma análise idêntica ao antes feito para a condutividade por electrões na banda de condução. A condição simplificada de electroneutralidade respeitante às condições experimentais é a (5.26). Incorporando as relações (2.4) a (2.6) nesta condição, ou (2.6) em (5.27), pode-se concluir que a concentração de buracos na banda de valência, a temperatura e pressão de oxigénio constante, é proporcional à potência $-1/2$ da concentração de dopante:

$$p = K_3 (K_1 / 2K_2)^{-1/2} [F_n]^{-1/2} p_{O_2}^{1/4} \quad (5.30)$$

Deste modo, o termo relativo à concentração de defeitos na expressão analítica da condutividade por buracos, apresentado na Tab. 5.2, deverá diminuir com a concentração de dopante. Esta tendência corresponde ao observado experimentalmente entre 1 e 10% de dopante, embora o valor intermédio de concentração não respeite esta evolução. Quanto à evolução da energia de activação da condutividade com o nível de dopante justificam-se mais algumas observações.

Com base na relação (5.30) pode-se verificar que a dependência da temperatura da concentração de buracos na banda de valência, deverá ser independente da concentração de dopante. Admitindo que a mobilidade destes defeitos electrónicos é constante, a dependência da condutividade por buracos na banda de valência em relação à temperatura, deverá resultar exclusivamente da dependência da concentração de buracos em relação à temperatura, que pode ser obtida por substituição dos

valores das constantes de equilíbrio das reacções (2.1) a (2.3), pelas respectivas dependências exponenciais da temperatura, de acordo com o tratamento assumido para as reacções entre defeitos. Esta independência da energia de activação da condutividade por buracos em relação ao nível de dopante, não foi verificada para a gama de composições estudada. Este facto pode resultar de alterações nos valores das energias livres das reacções entre defeitos com o aumento da concentração de dopante, como consequência da existência de elevadas concentrações de defeitos [119]. Em trabalhos realizados com o óxido de cério dopado com mais de 1% de dopantes de valência inferior, Kudo e Obaiashi [120], identificaram reduções no valor da variação de energia livre associada à reacção equivalente a (2.1), mas referente a este material. Este tipo de comportamento pode justificar os resultados agora obtidos.

Na Tab.5.5 apresentam-se os resultados de diferentes autores, relativos a energias de activação da condutividade eléctrica à pressão ambiente, envolvendo medições acima dos 1000°C. De acordo com as conclusões já referidas sobre a estrutura de defeitos do óxido de ítrio puro, nestas condições a componente dominante da condutividade será por buracos na banda de valência. Os valores incluídos nesta tabela revelam contudo uma dispersão significativa, e não podem ser comparados directamente com os resultados obtidos no presente trabalho.

A energia de activação relativa ao óxido de ítrio dopado com zircónia (Tab. 5.5), é superior às energias de activação da condutividade por buracos na banda de valência, e aproxima-se

TABELA 5.5

Energias de activação da condutividade eléctrica
do óxido de ítrio puro e dopado (Pressão ambiente)

Composição	Ea eV (KJ/mol)	Ref.
Y_2O_3	1,57 (153)	[9]
Y_2O_3	1,45 (141)	[121]
Y_2O_3	1,64 (160)	[122]
Y_2O_3	1,94 (189)	[7]
Y_2O_3	1,90 (185)	[8]
$99Y_2O_3 \cdot 1ZrO_2$	2,09 (204)	[9]

dos valores relativos à condutividade iónica. Este facto pode indicar que a condutividade nestas circunstâncias é parcialmente iónica, o que estaria de acordo com os limites do domínio iónico identificados por Volchenkova e Zubankova no sistema ítria-háfnia. Relativamente aos restantes resultados, todos eles relativos ao óxido de ítrio puro, podem-se verificar situações distintas, admitindo ou não a presença de impurezas a

condicionar o comportamento do material. Na primeira hipótese, a própria natureza da impureza dominante influenciará o tipo de resultado obtido. Esta conclusão pode ser alcançada através dum tratamento idêntico ao antes feito na derivação da equação (5.29), recorrendo às relações adequadas apresentadas na introdução sobre química de defeitos. A existência de uma dispersão significativa de resultados, pode resultar deste facto. A inexistência de informações detalhadas sobre a presença e natureza de impurezas nos diferentes trabalhos considerados, impossibilita o desenvolvimento desta análise.

5.3.2.4 Comentários finais

Na Fig. 5.29 apresentam-se os resultados dos cálculos efectuados para a dependência das diversas componentes da condutividade eléctrica, em função da pressão parcial de oxigénio e da composição. Estas dependências resultam das evoluções das concentrações das diversas espécies envolvidas no transporte de carga, de acordo com os diversos tipos de mecanismos considerados. Os valores das mobilidades das diversas espécies foram arbitrados, embora respeitando as indicações já referidas na discussão sobre química de defeitos. O valor da mobilidade dos pequenos polarões foi ajustado no sentido de a condutividade electrónica para baixas pressões de oxigénio ser dominada pelo transporte de carga por electrões na banda de condução, para a composição com 1% de dopante. Com base neste valor de mobilidade, e como resultado exclusivo do aumento da concentração de dopante, verifica-se a transição entre mecanismos dominantes de condução electrónica na gama das baixas pressões de oxigénio. Não se procedeu a qualquer correcção nos

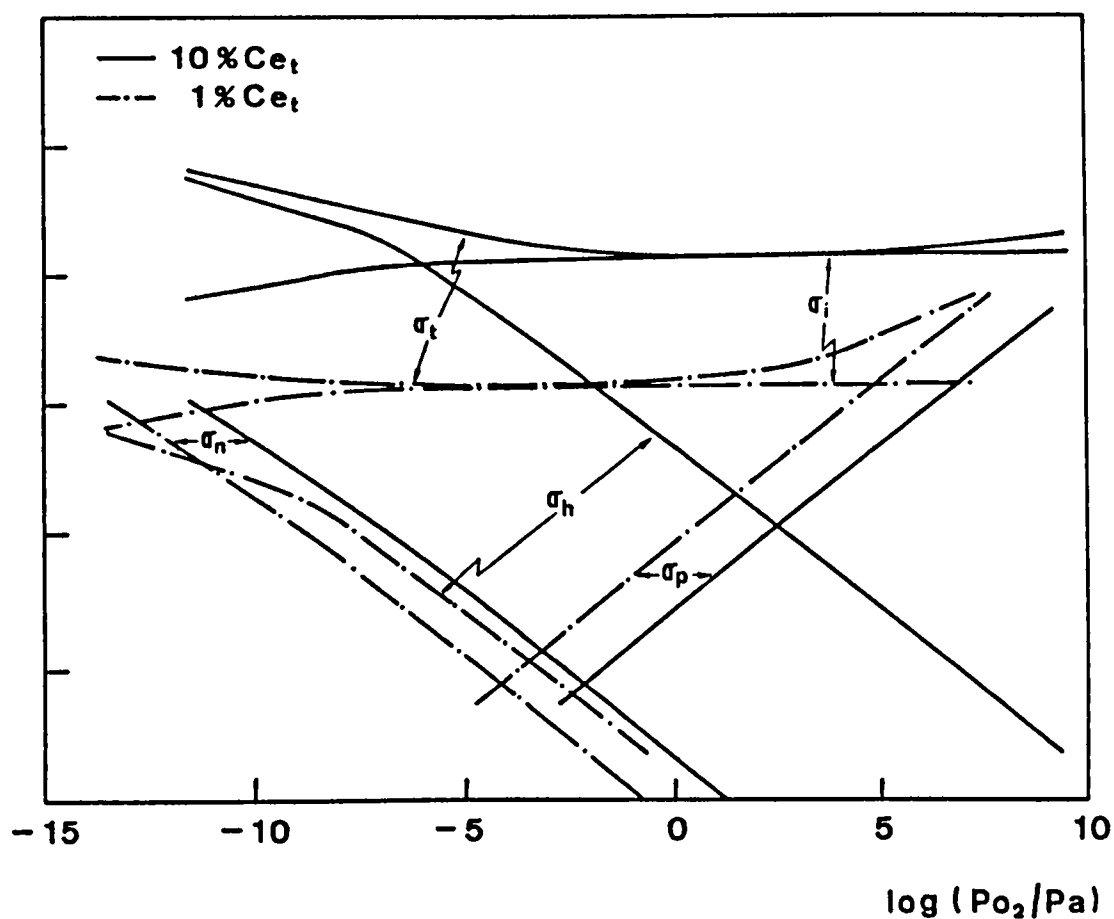
$\log \sigma$ 

Fig. 5.30 - Evolução das diversas componentes da condutividade eléctrica a temperatura constante, em função da pressão parcial de oxigénio e do nível de dopante, de acordo com os mecanismos de condução propostos. Os índices n, p, h, i, e t, referem-se respectivamente à condutividade por electrões na banda de condução, por buracos na banda de valência, por pequenos polarões, por oxigénios intersticiais, e total.

valores das energias de activação das condutividades com a composição. Considerando embora as simplificações adoptadas na elaboração desta figura, a comparação da evolução das linhas representativas da condutividade global, com a evolução das linhas correspondentes aos resultados experimentais (Fig. 5.27), torna evidente a semelhança entre os resultados obtidos.

5.3.3 Análise comparativa das propriedades da itria dopada com cêria com as de óxidos electrolitos sólidos

Relativamente aos valores determinados para as condutividades e extensões dos domínios iónicos das composições ensaiadas interessa ainda analisá-los em termos comparativos com os referentes a alguns electrolitos sólidos mais conhecidos. Para esse efeito, resumiu-se na Tabela 5.6 o conjunto de informações acima referidas, tomando como base uma temperatura de 1000°C. Os valores dos limites superior e inferior dos domínios iónicos estão referenciados como P_s e P_i , respectivamente. As condutividades electrónicas à pressão de oxigénio ambiente referem-se ao mecanismo de transporte por buracos na banda de valência.

Do conjunto de valores apresentado pode-se concluir ser reduzida a extensão do domínio iónico das composições ensaiadas, relativamente aos materiais de uso corrente em aplicações de óxidos electrolitos sólidos. Este facto tem como consequência prática a impossibilidade de encarar a utilização destes materiais na maioria destas aplicações. A inexistência de domínio electrolítico a temperaturas de uso corrente,

TABELA 5.6

Análise comparativa de condutores iônicos de oxigênio^(*)

(Base: 1000° C, pressão ambiente)

Composição	Domínio iônico logPi, logPs, (Pa)	Cond. iônica (ohm.m) ⁻¹	Cond. electrónica (ohm.m) ⁻¹
99YD _{1.5} 1CeO ₂	-11 a 3	2,2x10 ⁻³	3,6x10 ⁻³
95YD _{1.5} 5CeO ₂	-6 a 5	1,7x10 ⁻⁷	8,8x10 ⁻³
90YD _{1.5} 10CeO ₂	-4 a 7	1,0x10 ⁻⁴	3,3x10 ⁻⁷
85ZrO ₂ 15CaO	-25 a >5	2,1x10 ⁻⁴	<10 ⁻³ de [1]
90ZrO ₂ 10Y ₂ O ₃	-22 a >5	1,2x10 ⁻³	<10 ⁻⁴ de [1]
85ThO ₂ 15YD _{1.5}	<-29 a >5	7,2x10 ⁻³	<10 ⁻⁴ de [1]

(*) Os valores relativos a Pi e Ps diferem entre autores, pelo que devem ser considerados a título indicativo.

inviabiliza em particular a utilização destes materiais como sensores de oxigênio, área que constitui uma fracção significativa da sua aplicação com fins comerciais.

Relativamente aos valores das condutividades, pode-se concluir que a condutividade iônica das soluções sólidas com

base no óxido de ítrio é bastante inferior (duas a três ordens de grandeza) à verificada para a generalidade dos electrólitos sólidos utilizados como termo de comparação. Os valores igualmente baixos das condutividades electrónicas (em especial da componente tipo-p), seriam extremamente atraentes se associados a valores de condutividade iónica elevados, ao nível dos das zircónias estabilizadas. Neste caso estar-se-ia na presença de um electrólito sólido com propriedades altamente competitivas, em particular para o fabrico de sensores. Contudo, atendendo aos valores reduzidos de condutividade iónica, estes materiais enquadram-se na área dos condutores mistos. Também nesta classificação as propriedades do óxido de ítrio se revelam pouco adequadas para possíveis áreas de aplicação, em particular como materiais de eléctrodo em pilhas de combustível de alta temperatura, já que para este efeito são requeridos valores elevados das componentes da condutividade eléctrica, o que contrasta com os resultados obtidos.

5.3.4 Conclusões

1. As soluções sólidas no sistema ítria-céria, com estrutura cúbica tipo-C, envolvendo até 10% de dopante (% de cations), exibem essencialmente condutividade mista numa vasta gama de temperaturas (800 a 1100°C) e de pressões de oxigénio (10^{-15} a 10^2 Pa). Sómente a composição contendo 1% de dopante exhibe um domínio electrolítico reduzido, mas a baixas temperaturas (<800°C).

2. Os resultados experimentais são coerentes com um modelo de química de defeitos para o óxido de ítrio, envolvendo a formação

de pares tipo Frenkel na sub-rede aniônica como defeitos iônicos dominantes. A localização dos íons de cério em posição substitucional na sub-rede catiônica, origina a formação de defeitos intersticiais de oxigênio, tendo em vista a preservação da electroneutralidade do material.

3. O mecanismo de condução iônica na ítria dopada com céria envolve o deslocamento de íons de oxigênio em posição intersticial, que são os defeitos iônicos dominantes nas condições de trabalho.

4. Os mecanismos de condução por defeitos electrónicos para baixos níveis de dopante (1%), envolvem o deslocamento de electrões na banda de condução e de buracos na banda de valência. O acréscimo de condutividade electrónica em condições redutoras com o aumento do nível de dopante, sugere a presença de um mecanismo de salto como dominante, envolvendo o deslocamento de pequenos polarões entre posições de rede ocupadas por íons de cério com valências $4+$ e $3+$.

5.4 Sugestões para trabalho futuro

O estudo da cinética do processo de eléctrodo em sensores de zircônia, permitiu a abordagem dum conjunto de problemas relacionados com o comportamento destes elementos e das pilhas de combustível de óxidos electrolitos sólidos, com importantes consequências em termos tecnológicos. A redução da polarização nestes dispositivos poderá ser obtida com um aumento da área útil para o transporte em fase gasosa. A análise do processo de difusão em camadas porosas, envolve alguns aspectos que não

foram contemplados no modelo desenvolvido no presente trabalho. Assim, permanece por fazer um estudo mais detalhado da influência de características morfológicas do eléctrodo no processo de transporte, tendo em vista a optimização do seu comportamento em aplicações tecnológicas.

Nas pilhas de combustível de alta temperatura, a redução da polarização no processo de eléctrodo poderá ser conseguida com o aumento da área disponível para o desenvolvimento da reacção de eléctrodo. Este resultado pode ser alcançado através da optimização das propriedades eléctricas (e catalíticas) do electrólito. Com base num controle rigoroso das características morfológicas dos eléctrodos, e com conservação do mesmo tipo de material nesta função, será possível avaliar a importância das propriedades eléctricas e catalíticas dos electrólitos neste processo. Sugere-se para este efeito o estudo do comportamento de superfícies de óxidos electrólitos sólidos dopadas com cêria, em substituição dos tradicionais eléctrodos porosos. Como se referiu no presente trabalho, e já foi verificado por outros autores em materiais com a estrutura da fluorite [123], a introdução de iões de cêrio na rede origina alterações consideráveis na química de defeitos destes materiais, atendendo às suas características multivalentes, podendo originar aumentos de condutividade iónica e electrónica em condições redutoras. Este trabalho sobre propriedades de superfícies de electrólitos dopadas com cêria, pode ser complementado com um estudo de propriedades electroquímicas em sistemas tipo zircónia - itria - cêria, tendo em vista o conhecimento detalhado da respectiva estrutura de defeitos.

A relação verificada experimentalmente entre a condutividade iônica e a concentração de dopante no óxido de ítrio justifica um estudo mais detalhado com o objectivo de identificar a origem deste efeito. Com este fim entende-se útil analisar a influência da natureza do dopante tetravalente, respectiva concentração, e parâmetro da célula unitária, na mobilidade dos defeitos intersticiais de oxigénio. Sugere-se em particular a realização de medições de condutividade iônica num domínio vasto de temperaturas, com o objectivo de identificar a transição entre estados de associação e não-associação de defeitos.

Apêndice A

Estrutura de defeitos do óxido de ítrio em função da pressão parcial de vapor de água.

Na análise da química de defeitos realizada por Norby e Kofstad [17-20] sugere-se a possibilidade de o hidrogénio se incorporar na estrutura do óxido de ítrio, através de dois mecanismos distintos: originando a formação de defeitos intersticiais de hidrogénio, H_i^- , ou originando a formação de grupos hidróxilo intersticiais, OH_i' . No primeiro caso os prótons associar-se-iam a íões de oxigénio ocupando posições normais de rede, pelo que se trataria na realidade da formação de grupos hidróxilo em posição substitucional na subrede aniônica. O segundo caso seria facilitado pela existência de grandes posições intersticiais susceptíveis de serem ocupadas quer por íões de oxigénio quer por grupos hidroxilo. O recurso a este tipo de análise justifica-se pela necessidade de explicar a dependência da condutividade eléctrica de diversos espécimes de óxido de ítrio com diferentes níveis de impureza, em relação à pressão parcial de vapor de água. Estes autores verificaram que com pressões de oxigénio de 10^3 Pa e acima de 700°C , a condutividade de todos os espécimes ensaiados tende a diminuir com o aumento da pressão parcial de vapor de água (Fig. A.1). Esta condição de pressão de oxigénio constante foi aproximada com atmosferas incluindo pequenos teores em água em relação ao oxigénio (até 10^3 Pa). Para valores de temperatura baixos a

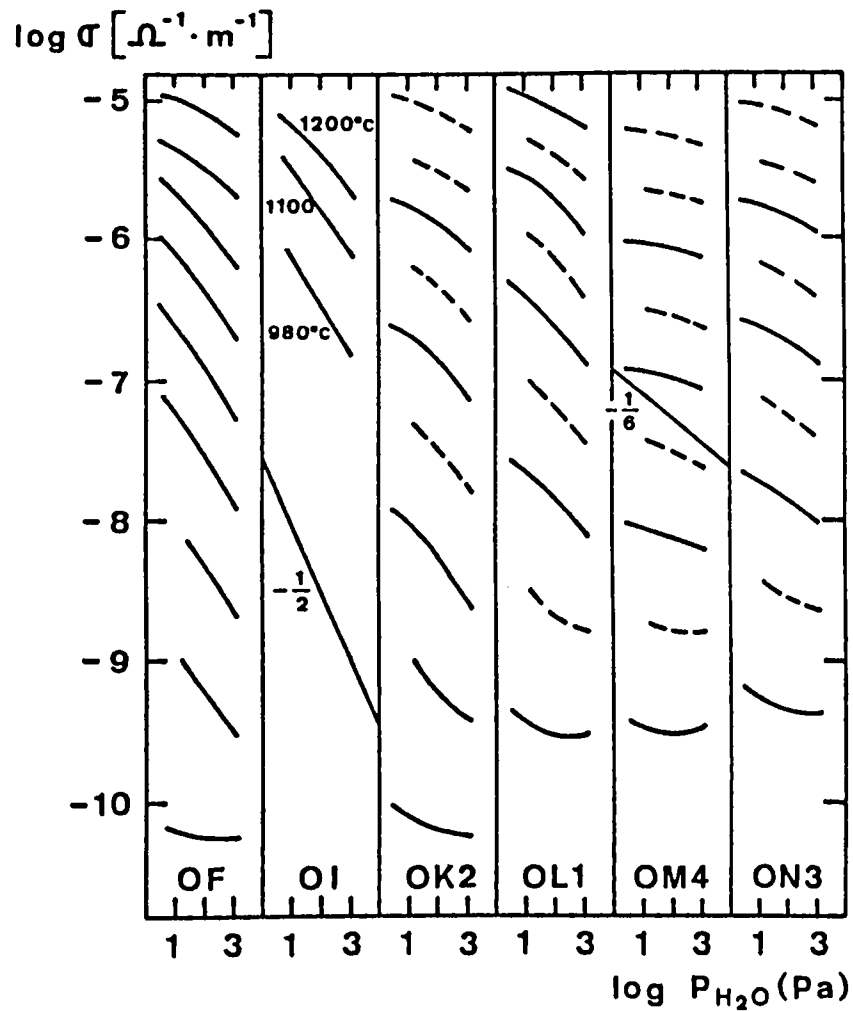


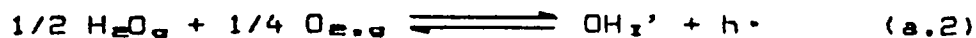
Fig. A.1 - Condutividade eléctrica de espécimes de óxido de ítrio, em função da pressão parcial de vapor de água e da temperatura. As diferentes curvas relativas ao mesmo espécime correspondem a acréscimos de temperatura de cerca de 100°C, entre 500 e 1300°C [17].

condutividade passa por um mínimo ou permanece constante. Para valores de temperatura elevados, a dependência em relação à pressão parcial de vapor de água tende a reduzir-se.

As reacções de formação dos defeitos sugeridos poderiam ser descritas como:



e



Nestas expressões, H_2O_g refere-se a uma molécula de água em fase gasosa. Quando os defeitos em concentração dominante forem os prótons intersticiais e os grupos hidroxilo intersticiais, a condição de electroneutralidade simplificada tomará a forma:

$$[\text{H}_i\cdot] = [\text{OH}_i'] \quad (\text{a.3})$$

Considerando os equilíbrios tipo químico para as reacções de defeitos acima referidas, Norby e Kofstad concluíram que:

$$[\text{H}_i\cdot] \propto P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad (\text{a.4})$$

e

$$p \propto P_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (\text{a.5})$$

sendo $P_{\text{H}_2\text{O}}$ a pressão parcial de vapor de água. Atendendo a que o grupo hidroxilo resulta duma associação de defeitos, a altas temperaturas tenderá a decompor-se, originando uma condição

simplificada de electroneutralidade distinta, correspondendo a:

$$[H_i^-] = 2[O_i^{2+}] \quad (a.6)$$

com

$$[H_i^-] \propto P_{H_2O}^{1/3} \quad (a.7)$$

e

$$p \propto P_{H_2O}^{-1/4} P_{O_2}^{1/4} \quad (a.8)$$

Na Fig. A.2 reproduz-se em termos esquemáticos a evolução das concentrações de defeitos no óxido de ítrio puro, em função da pressão parcial de vapor de água, a pressão constante de oxigénio, tal como foi sugerido por Norby e Kofstad. Note-se que a condição simplificada de electroneutralidade para baixas pressões parciais de vapor de água corresponde à igualdade de concentrações de lacunas e defeitos intersticiais de oxigénio, tal como já fora sugerido anteriormente na discussão sobre a química de defeitos do óxido de ítrio puro. A identificação dos defeitos iónicos negativos dominantes existentes em compensação dos defeitos intersticiais de hidrogénio revelou-se difícil. Tomando por base os resultados da dependência da condutividade eléctrica em relação à pressão parcial de vapor de água no caso do espécime mais puro (OM4), verifica-se que estes exibem um declive em escala logarítmica, em valor absoluto sempre inferior a 1/6. Com uma atmosfera de oxigénio puro esta condutividade será tipo-p. Nestas circunstâncias, e com base na Fig. (A.2), os íons hidroxilo intersticiais deverão ser os defeitos iónicos negativos mais importantes no óxido puro.

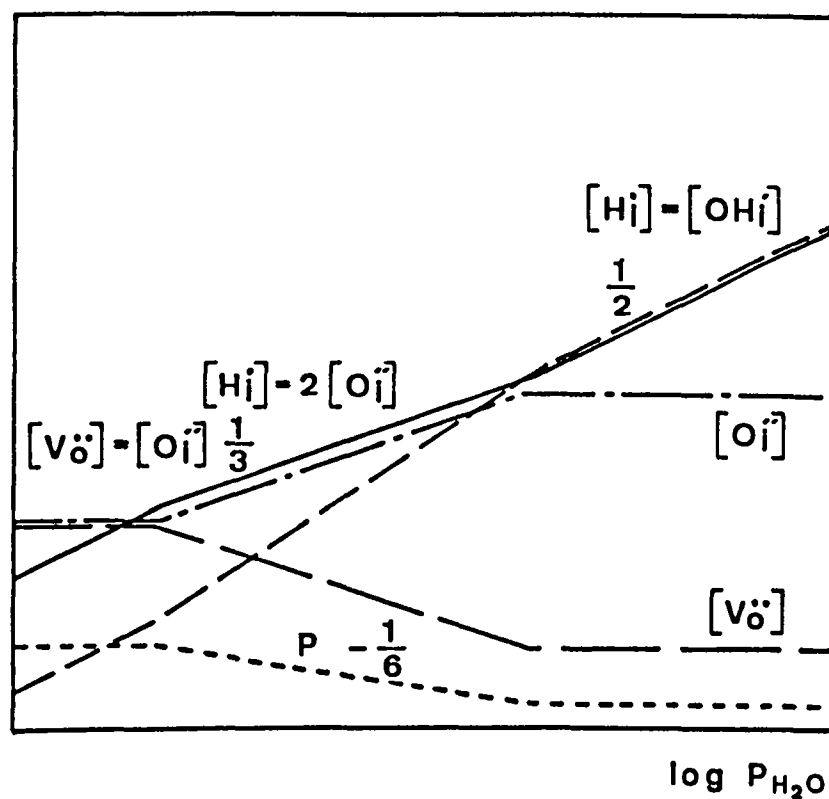
$\log [\text{Def.}]$


Fig. A.2 - Diagrama de defeitos em função da pressão de vapor de água para o óxido de ítrio puro, segundo Norby e Kofstad [17].

A presença de um catião divalente como impureza pode alterar o comportamento do óxido para pressões parciais de vapor de água reduzidas. Na Fig. A.3 apresentam-se as alterações introduzidas por este novo efeito, resultando da incorporação da concentração do dopante divalente na condição de electroneutralidade, e admitindo que em certas condições ambiente a condição simplificada de electroneutralidade pode tomar a forma:

$$[H_i \cdot] = [F_M'] \quad (a.9)$$

com

$$p \propto [F_M'] P_{O_2}^{1/4} P_{H_2O}^{-1/2} \quad (a.10)$$

A relação entre a condutividade eléctrica e a pressão parcial de oxigénio, conservando constante a pressão parcial de vapor de água, pode igualmente contribuir para a elucidação da química de defeitos do óxido de ítrio nestas condições. Norby e Kofstad aproximaram esta situação conservando constante a pressão parcial de vapor de água à temperatura ambiente nas misturas gasosas alimentadas ao forno. Para temperaturas elevadas, pode-se considerar a existência de equilíbrio na reacção de dissociação da água. Admitindo ainda que o número total de moléculas no gás se conserva aproximadamente constante e independente do grau de dissociação das moléculas de água, pode-se concluir que para elevadas pressões de oxigénio a pressão de vapor de água na atmosfera será aproximadamente constante, enquanto para valores reduzidos de pressão de oxigénio, a pressão de vapor de água dependerá da primeira através da potência 1/2. Assim, as concentrações de defeitos dependentes da pressão parcial de vapor de água exibirão uma

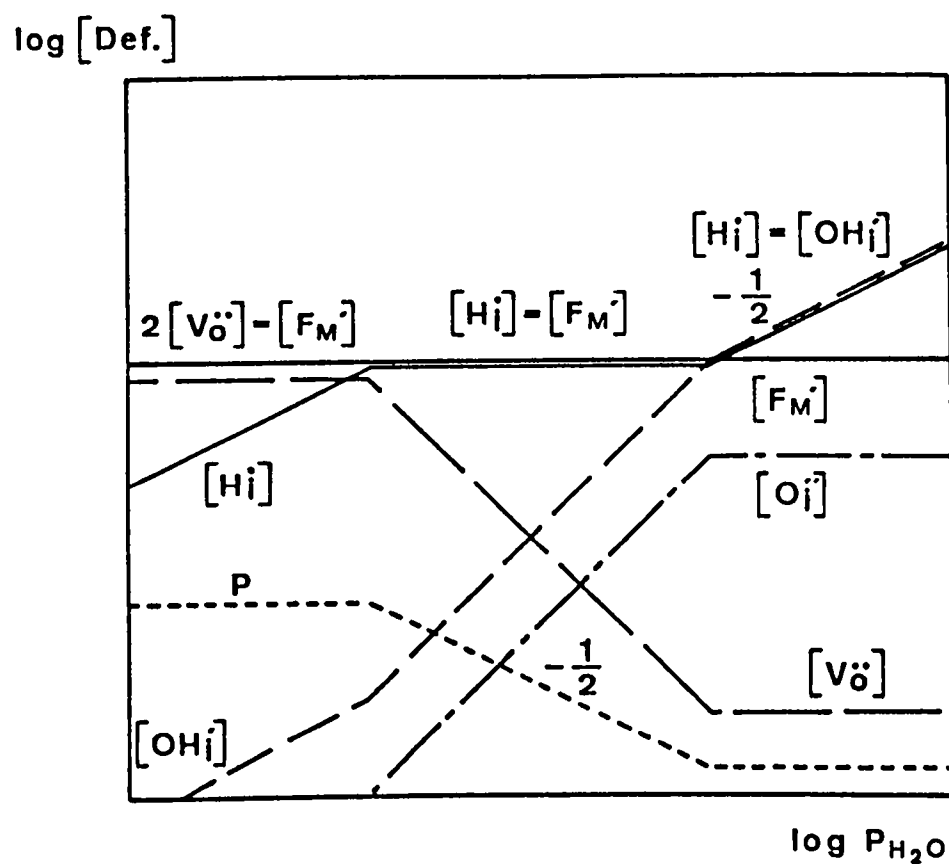


Fig. A.3 - Diagrama de defeitos em função da pressão de vapor de água para o óxido de ítrio com uma impureza divalente, segundo Norby e Kofstad [17].

dependência distinta da pressão de oxigénio em ambas as condições.

Analisando os resultados experimentais, Norby e Kofstad consideraram que para a maior concentração de impureza divalente contida nos seus espécimes, para pressões de oxigénio entre 10^0 e 10^{-10} Pa, temperaturas na ordem dos 1000°C , e pressões parciais de vapor de água até 1400 Pa, a condição simplificada de electroneutralidade corresponderia à relação (a.9), incorporando possivelmente para condições mais oxidantes o termo referente à concentração de oxigénios intersticiais. Deste modo seria possível explicar a evolução da condutividade eléctrica do óxido de ítrio em função da pressão parcial de oxigénio, com pressão de vapor de água constante. Na Fig. A.4 apresenta-se a decomposição da condutividade total nas suas componentes, tal como sugerida por Norby e Kofstad. Para justificar a configuração da linha representativa da condutividade total, estes autores admitiram que a evolução da concentração de defeitos na região em análise correspondia aproximadamente à sugerida na Fig. A.5. Note-se contudo que a inclusão do termo relativo à concentração dos oxigénios intersticiais na condição de electroneutralidade, exige que os valores desta sejam superiores ao indicado na Fig. A.5. Esta aproximação corresponderá ao sugerido na Fig. A.6. Esta figura resulta da utilização de considerações idênticas às de Norby e Kofstad, mas introduzindo correcções nos valores relativos às constantes de equilíbrio das reacções entre defeitos, tendo em vista a verificação da condição simplificada de electroneutralidade sugerida na Fig. A.4. Esta análise de Norby e Kofstad, relativamente aos seus resultados, justifica alguns comentários.

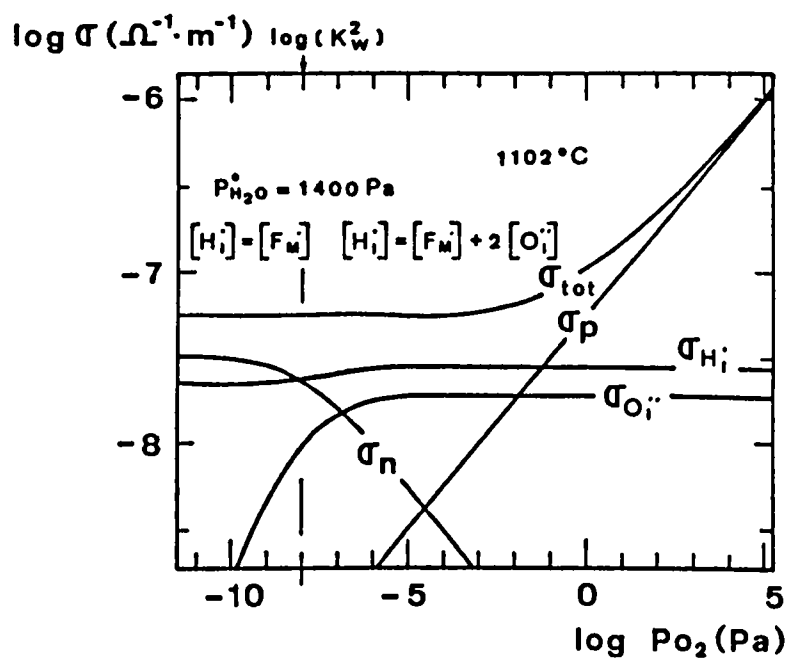


Fig. A.4 - Decomposição da condutividade total dum espécime de óxido de ítrio com uma impureza divalente, segundo Norby e Kofstad [17].

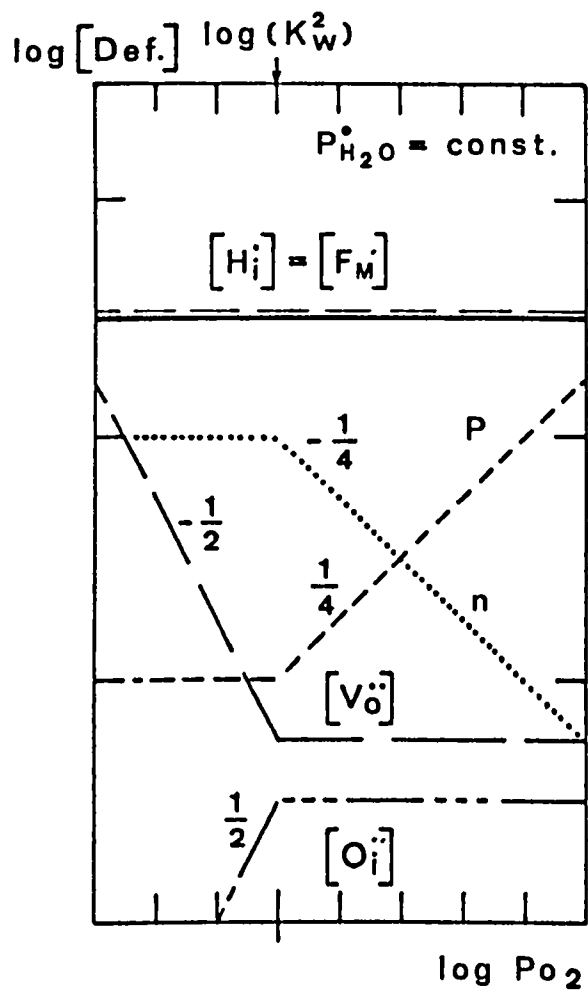


Fig. A.5 - Diagrama de defeitos em função da pressão parcial de oxigênio para o óxido de itrio com uma impureza divalente, segundo Norby e Kofstad [17].

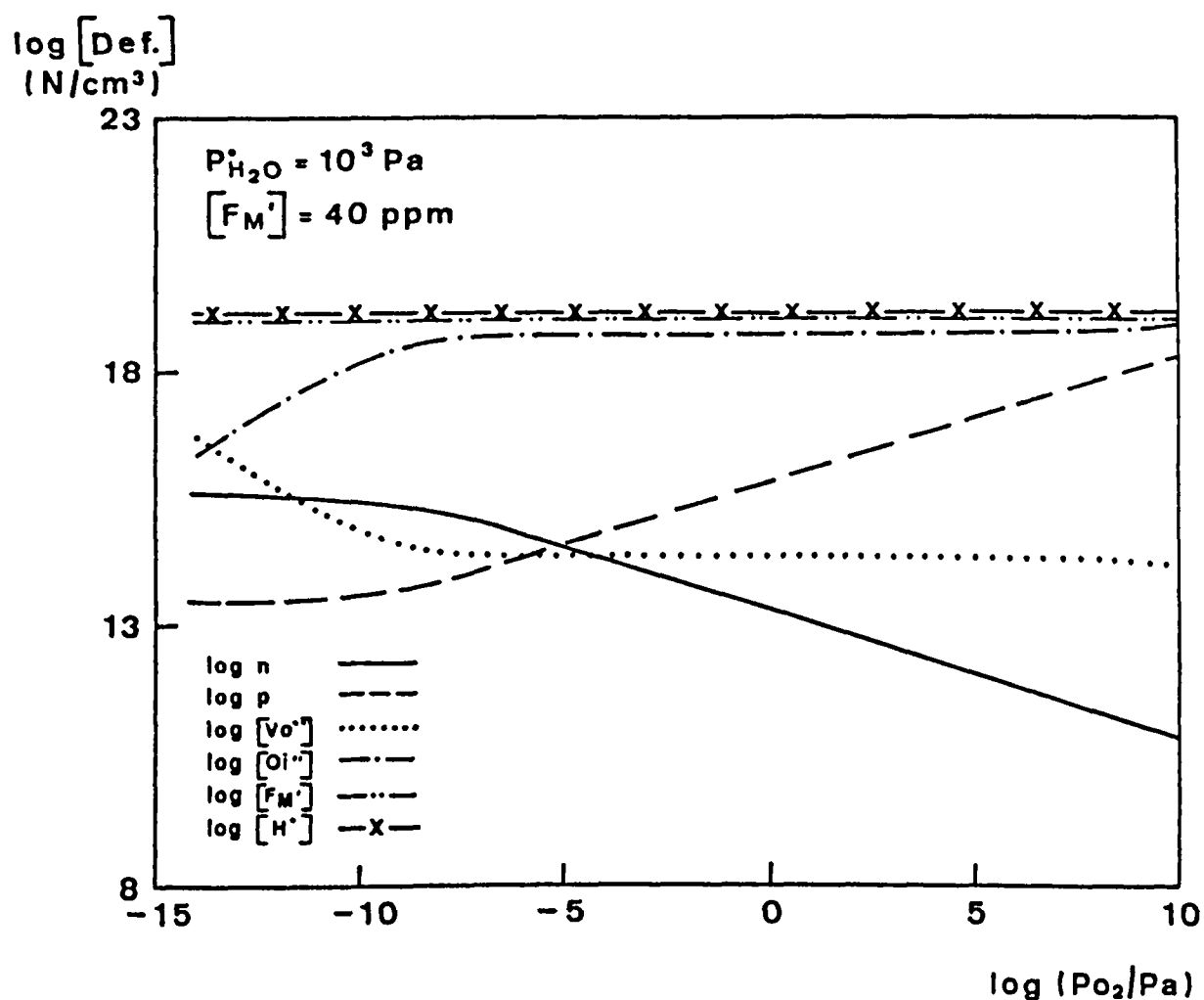


Fig. A.6 - Diagrama de defeitos em função da pressão parcial de oxigênio para o óxido de ítrio com uma impureza divalente, de acordo com a sugestão de química de defeitos proposta por Norby e Kofstad, e respeitando as condições de electroneutralidade indicadas na Fig. A.4.

A explicação sugerida por Norby e Kofstad evidencia algumas contradições. Observando a Fig. A.4, verifica-se que os valores das condutividades por protões intersticiais e por oxigénios intersticiais são aproximadamente iguais, exibindo uma ligeira diferença dentro da mesma ordem de grandeza. Contudo, ao estimar os valores dos coeficientes de difusão dos iões de hidrogénio e de oxigénio no óxido de ítrio, estes autores concluíram que na gama de temperaturas em questão, o coeficiente de difusão relativo à primeira espécie seria seis ordens de grandeza superior ao da segunda [20]. Atendendo à estreita relação entre os coeficientes de difusão e as mobilidades das espécies (eq. (2.35)), e entre estas e as condutividades (eq. (2.30)), tornar-se-ia imperioso que a concentração de oxigénios intersticiais fosse superior à de hidrogénios intersticiais para que as condutividades fossem idênticas. Esta conclusão colide com o pressuposto dos autores segundo o qual a concentração de hidrogénios intersticiais deveria ser superior à de oxigénios. A incompatibilidade entre as duas informações antes referidas deverá ter como origem uma determinação incorrecta da importância relativa das componentes da condutividade iónica. O elevado número de aproximações que serviram de base a este cálculo poderá justificar este resultado [20].

Independentemente deste comentário, a análise ao comportamento do óxido de ítrio como condutor protónico, quando a concentração de dopante divalente é diminuta, adequa-se no essencial aos resultados obtidos. Contudo, a análise dos resultados experimentais para valores elevados de concentração de dopante, também sugere algumas notas. Comentando os resultados experimentais de Steele et al. [28], que estudaram a

evolução da condutividade eléctrica do óxido de ítrio dopado com 3% de CaO , Norby e Kofstad sugerem que o domínio onde a condutividade iónica é independente da pressão parcial de oxigénio, corresponde a uma região onde os defeitos dominantes são os catiões de cálcio em posição substitucional e os iões de hidrogénio em posição intersticial. Para justificarem esta afirmação, referem as condições experimentais utilizadas por Steele et al. para fixar a pressão parcial de oxigénio em condições redutoras. Estes autores recorreram para este efeito a uma mistura de hidrogénio e água, diluída em azoto. Este motivo é suficiente para Norby e Kofstad admitirem que as elevadas concentrações de hidrogénio em fase gasosa favoreceriam a formação de defeitos intersticiais de hidrogénio. Contudo, uma análise mais atenta dos resultados de Steele et al. permite concluir que dos três pontos experimentais apresentados por este autor relativamente às medições de condutividade eléctrica por eles realizadas, somente um deles corresponde a uma mistura com teor elevado em hidrogénio e água. Os dois pontos restantes foram obtidos com oxigénio puro, e argon seco com perclorato de magnésio. Considerando somente estes dois pontos, verifica-se que em representação logarítmica, a condutividade exhibe um declive muito reduzido em função da pressão parcial de oxigénio (Fig. A.7). Este comportamento é típico duma zona de transição entre condutividades predominantemente electrónica (tipo-p) e predominantemente iónica (por lacunas), e nas condições experimentais referidas é questionável que os defeitos intersticiais de hidrogénio sejam os defeitos iónicos dominantes com carga positiva. Na Fig. A.8 apresenta-se o resultado dos cálculos feitos com base nos valores das constantes de equilíbrio utilizadas na construção da Fig. A.6, mas

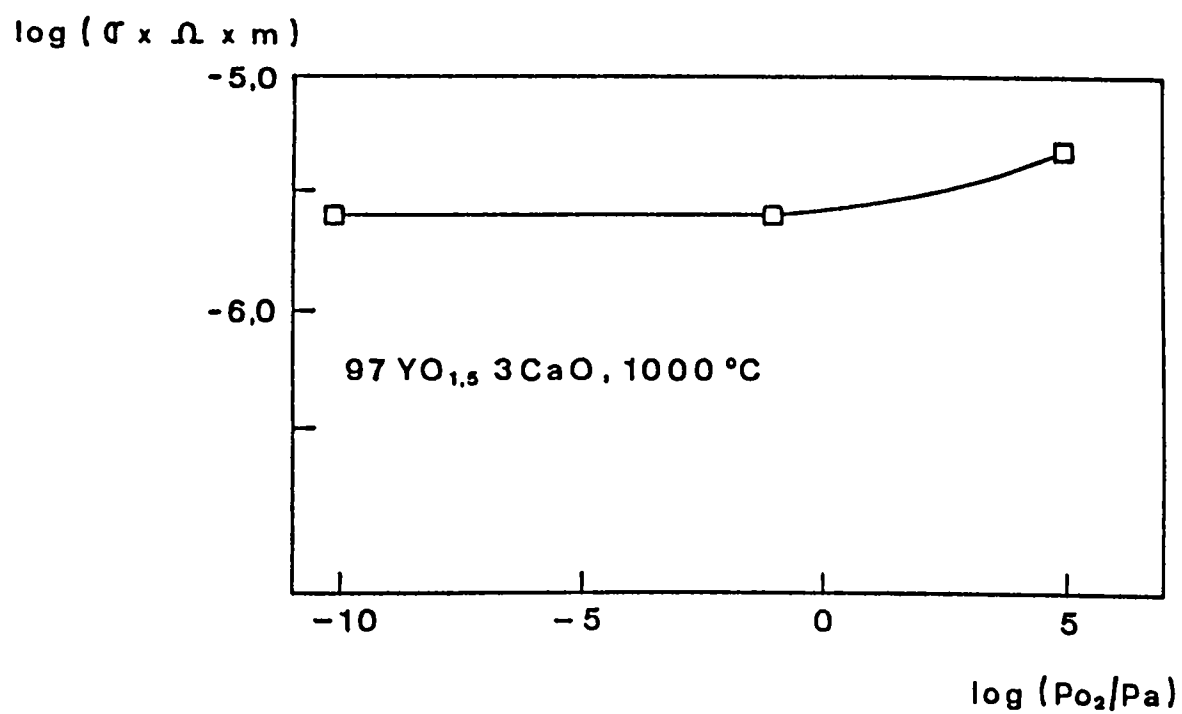


Fig. A.7 - Condutividade eléctrica do óxido de ítrio dopado com 3% molar de cálcio, em função da pressão parcial de oxigénio, segundo Steele et al. [28].

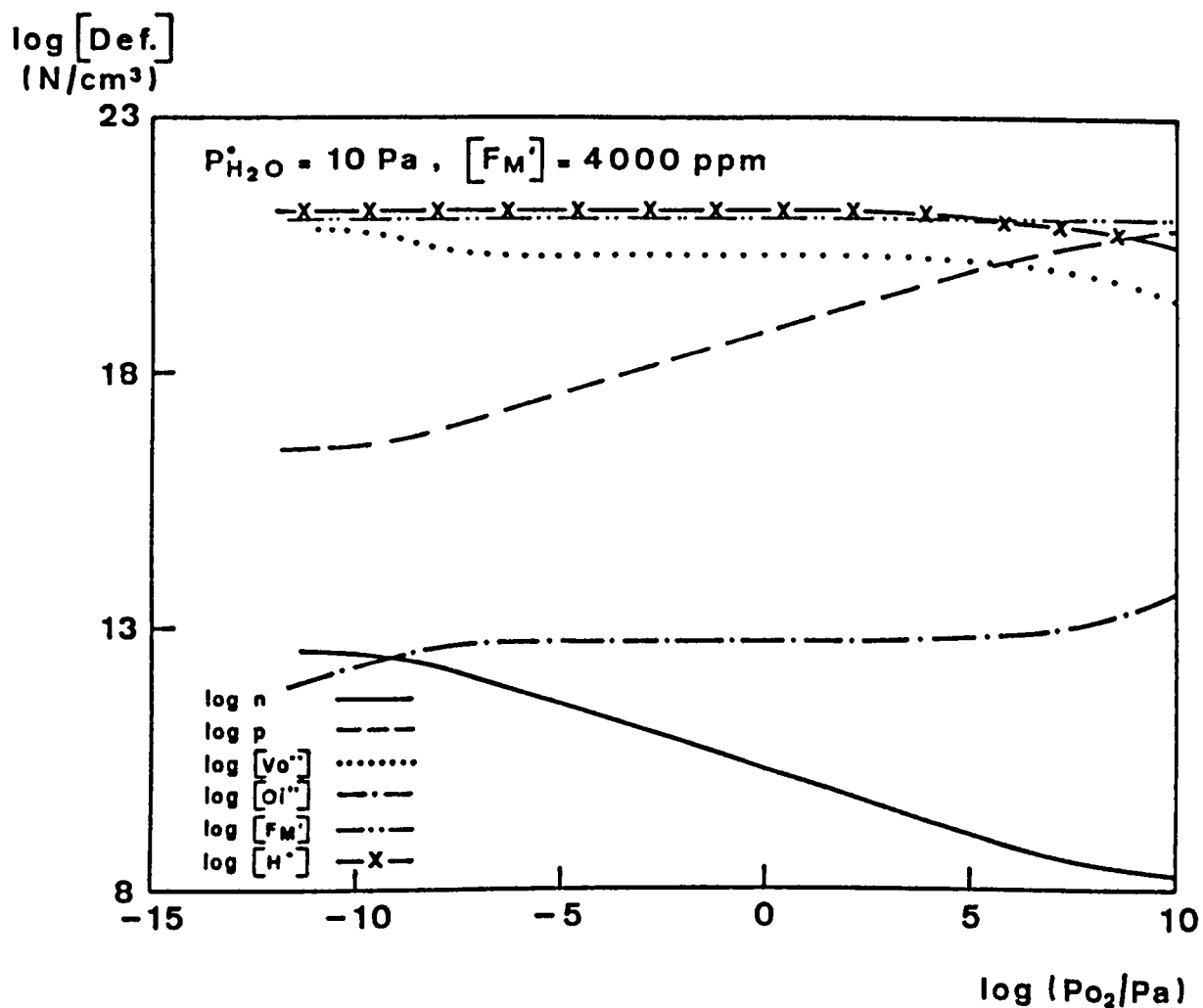


Fig. A.8 - Diagrama de defeitos do óxido de ítrio dopado com um catião divalente, em atmosfera com reduzida pressão parcial de vapor de água, em função da pressão parcial de oxigênio. Por comparação com a Fig. A.6, pode-se verificar o acréscimo na concentração de lacunas de oxigênio, provocado pelo aumento da concentração de dopante e redução do teor em água da atmosfera.

considerando agora uma concentração de dopante 100 vezes superior e uma atmosfera seca (cerca de 10 Pa de pressão parcial de vapor de água). O resultado destas duas alterações é um aumento considerável da concentração de lacunas de oxigénio (que ultrapassa a de oxigénios intersticiais), e da concentração de buracos na banda de valência. Este resultado tem um rigor reduzido atendendo a que os valores exactos das concentrações de defeitos e respectivas mobilidades são desconhecidos. Contudo, esta abordagem permite chamar a atenção para o facto de os resultados experimentais apresentados por Steele et al. poderem ser explicados de modo distinto do sugerido por Norby e Kofstad.

Finalmente, refira-se que se mantêm válidas as estimativas feitas na base dos resultados experimentais de Volchenkova e Zubankova, relativamente ao comportamento do óxido de ítrio com um dopante tetravalente. Recorrendo aos valores das constantes das reacções entre defeitos utilizados na construção dos gráficos apresentados nesta parte da discussão, o resultado obtido com a introdução dum dopante tetravalente é essencialmente idêntico. Isto mesmo é sugerido na Fig. A.9, onde se verifica que a adopção dos novos valores implica somente algumas diferenças nos valores relativos às concentrações de defeitos electrónicos, mas não no comportamento do óxido dopado.

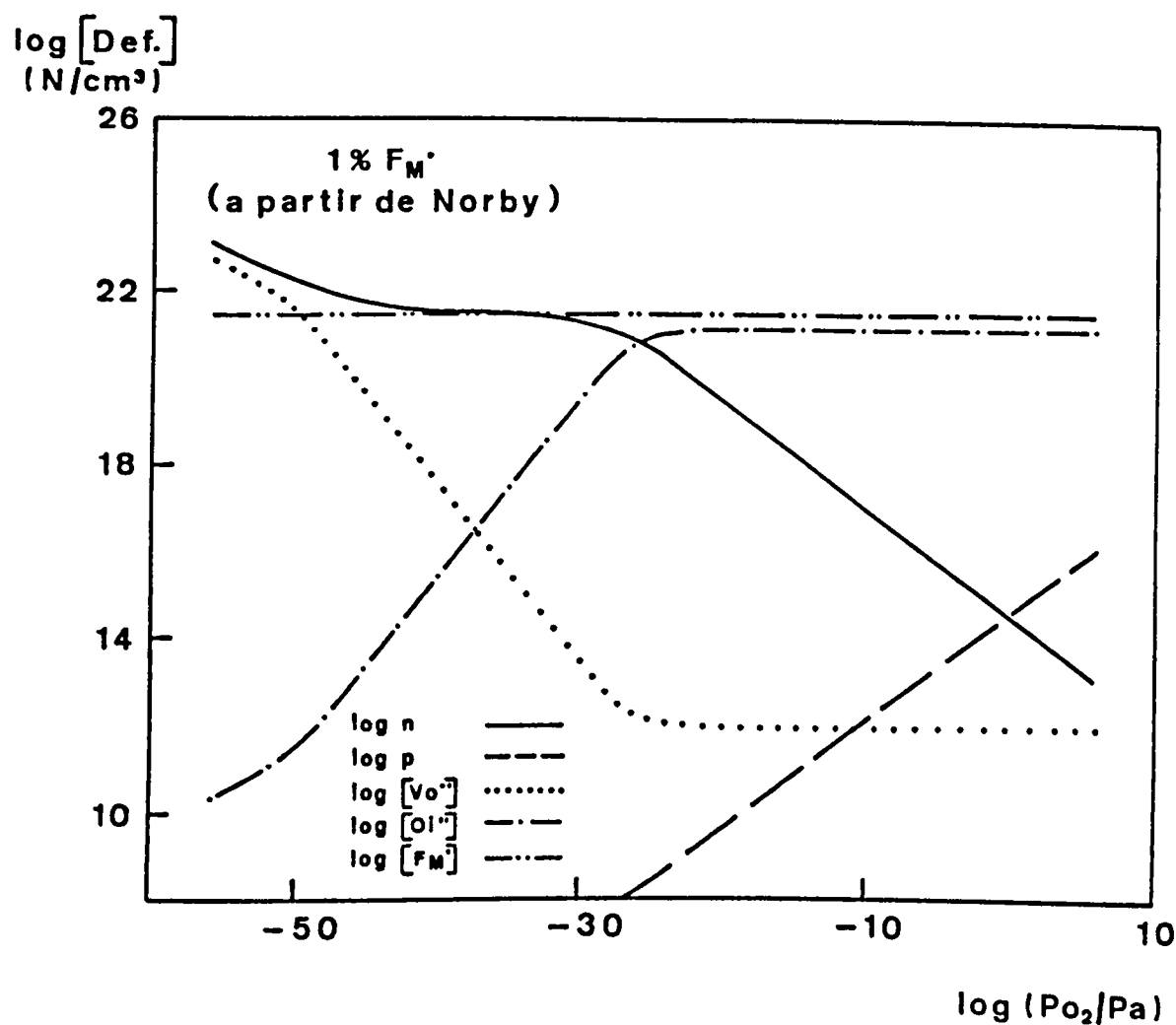


Fig. A.9 - Diagrama de defeitos para o óxido de ítrio com 1% de dopante tetravalente, em função da pressão parcial de oxigênio, obtido com base nos valores das constantes de equilíbrio das reacções entre defeitos utilizados na elaboração das Fig.s A.6 e A.8. Este diagrama exhibe as características já referidas no Cap. 2, na discussão sobre química de defeitos.

Apêndice B

Cálculos relacionados com a construção dos diagramas de defeitos

1. Concentração de dopante

O volume da célula unitária do óxido de ítrio dopado com óxido de cério pode ser calculado de modo aproximado, admitindo que a forma da célula unitária é um cubo perfeito. Além disto, atendendo a que o parâmetro da célula unitária sofre uma variação inferior a 1% entre o óxido de ítrio puro e com 10% de óxido de cério [11], pode-se considerar constante o volume da célula unitária (c.u.), nesta gama de composições. Assim:

$$V_{c.u.} = (1,06 \cdot 10^{-7} \text{ cm})^3 = 1,2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$$

Atendendo a que a base utilizada para definir a concentração de dopante foi a percentagem de posições da subrede catiônica ocupadas pelo catião de dopante, as concentrações deste expressas em número de iões por unidade de volume, podem ser calculadas a partir do volume da célula unitária e do número de catiões por célula unitária (32). Os resultados deste cálculo encontram-se expressos na Tabela B.1.

TABELA B.1

% de dopante	catiões/c.u.	concentração (N/cm ³)
1%	0,32	$2,67 \cdot 10^{20}$
5%	1,60	$1,33 \cdot 10^{21}$
10%	3,20	$2,67 \cdot 10^{21}$

2. Avaliação dos valores das constantes de equilíbrio das reacções de formação de defeitos

Dos resultados experimentais apresentados por Volchenkova e reproduzidos na Fig. 5.25 pode-se concluir que o óxido de ítrio com 0,7% (molar) de dopante (háfnia) a 1000°C, apresenta um domínio iónico cujo limite superior se encontra próximo da pressão ambiente e se estende por cerca de 16 ordens de grandeza de pressão de oxigénio. Atendendo a que nos limites inferior e superior do domínio iónico se verifica a igualdade entre as componentes da condutividade electrónica tipo-n e tipo-p, e a condutividade iónica, desde que sejam conhecidas ou estimadas as diferenças de mobilidades dos diversos tipos de defeitos, torna-se possível conhecer os valores das concentrações de defeitos electrónicos. Nestas condições, admitindo que a mobilidade dos defeitos electrónicos referidos é três e duas ordens de grandeza superior à dos defeitos iónicos [27], tomando por base a eq. (2.30) pode-se concluir que a concentração de electrões na banda de condução e de buracos na banda de valência

deverá ser três e duas ordens de grandeza inferior à dos oxigénios intersticiais, abstraindo da diferente valência dos defeitos. Finalmente, atendendo à dependência das concentrações de defeitos em relação à pressão de oxigénio, a pressão ambiente a concentração de electrões na banda de condução deverá ser quatro ordens de grandeza inferior à estimada para o limite inferior do domínio idrico.

A condição de electroneutralidade simplificada, à pressão ambiente, reduz-se a:

$$[F_M^-] = 2[O_i^{\bullet}] \quad (B.1)$$

pelo que o valor da concentração de oxigénios intersticiais fica completamente definida pela concentração de dopante. Isto significa que o valor da constante de equilíbrio da reacção (2.6), à temperatura considerada, deverá ser cerca de 10^{31} cm^{-3} . Com base nestes valores pode-se proceder ao cálculo das restantes constantes de equilíbrio, relativas às reacções (2.4) e (2.5). Os valores utilizados na construção dos diagramas de defeitos encontram-se listados em seguida, tomando como base uma temperatura aproximada de 1000°C e utilizando as designações utilizadas nas eq.s (2.4) a (2.6):

$$K_1 = 3 \cdot 10^{42} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{Pa}^{1/2}$$

$$K_2 = 10^{35} \text{ cm}^{-6}$$

$$K_3 = 5 \cdot 10^{30} \text{ cm}^{-6}$$

3. Estimativa do grau de conversão do cério tetravalente em trivalente

Bevan e Kordis [29] estudaram o equilíbrio de fases no sistema cério - oxigénio, com o objectivo de identificar a presença de fases de estequiometria intermédia entre o CeO_2 e o Ce_2O_3 . O método experimental envolveu a pesagem em contínuo de espécimes equilibrados com diferentes pressões parciais de oxigénio a temperatura constante, originando linhas isotérmicas num diagrama composição pressão parcial de oxigénio (Fig. B.1). Na base deste diagrama pode-se avaliar em cerca de 30% o grau de conversão de cério tetravalente em trivalente, a 1000°C , a uma pressão de 10^{-12} Pa de oxigénio. Nestas condições estimou-se anteriormente que a concentração de electrões na banda de condução deveria estar na ordem de grandeza de 10^{17} cm^{-3} , pelo que o valor de K_4 , definido na eq. (2.21), deverá ser aproximadamente o mesmo.

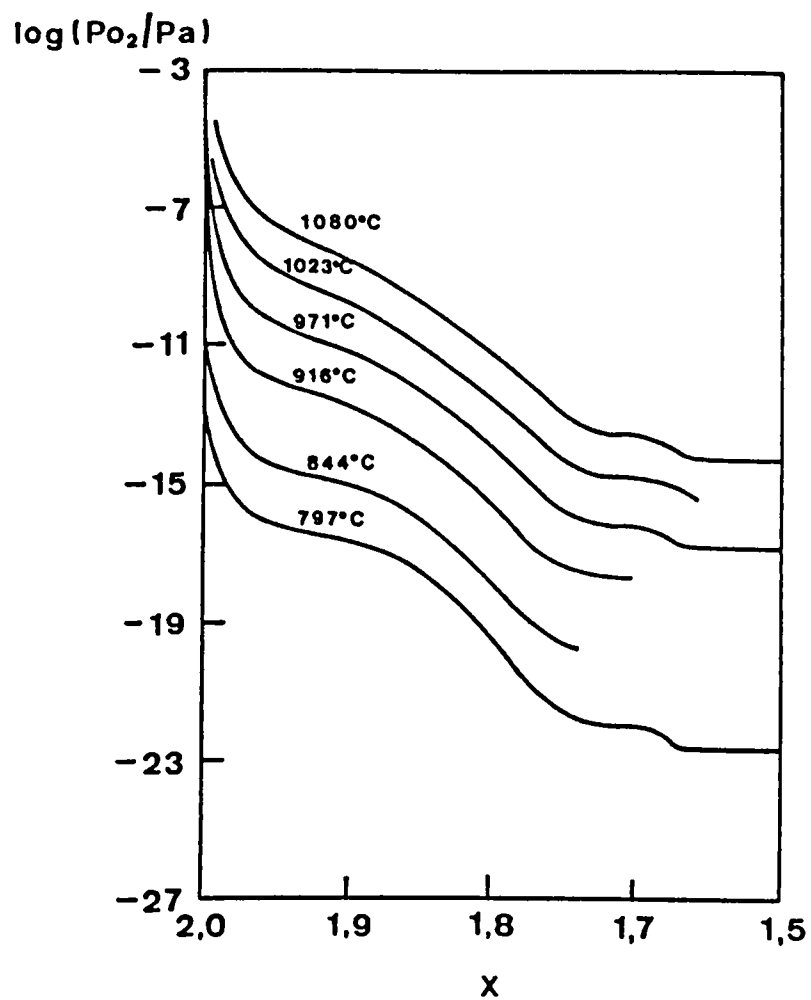


Fig. B.1 - Composição do óxido expressa como CeO_x , em função da temperatura e pressão parcial de oxigênio, segundo Bevan e Kordis [29].

Apêndice C

Programa em BASIC utilizado na elaboração das Fig.s 5.7 e 5.9

```

15 REM Os simbolos utilizados no presente programa sao por vezes diferentes do
utilizados no Cap. 5 da tese. A sua equivalencia e c
ontudo obvia, pelo que se dispensou a sua substituiçao.
20 REM Calculo da relacao entre os sinais de dois sensores, um em posicao inte
edia entre os valores extremos de pressao de oxigeni
o
30 INPUT "pr";pr:INPUT "Bd";Bd:INPUT "factor";factor:INPUT "dist";dist
40 CLS
50 PRINT "Relacao entre os sinais de dois sensores em paralelo (T=1173 K)";PR
:PRINT "(Bd=";Bd;";dist=";dist;"factor=";factor;";Pr
essao de referencia nos dois sensores=";pr;")"
60 PRINT:PRINT " log pi s1      EMF s1      log pi low      EMF low      log pi s2
EMF s2 ";PRINT
70 REM Definicao da pressao na interface do sensor 1
80 q=INT(-LOG10(pr))
90 q=q+1:IF q<16 THEN GOTO 110
100 IF q=17 THEN STOP
110 pis=10^-q:PRINT SPC(2):PRINT USING "+###.#";LOG10(pis);
120 PRINT USING "#####.###";26.314*(1173/1273)*LOG(pr/pis);
130 REM Calculo da corrente ionica no sensor 1
140 Ao=1
150 R=1.987
160 F=23030
170 L=0.2
180 Co=0.006
190 T=1173
200 A=0.000000001
210 B=0.001
220 aux=(1-4*A*B)^0.5
230 Io=-((Co*Ao*R*T)/(4*F*L))*LOG(pis/pr)-((Co*Ao*R*T)/(aux*F*L))*LOG(((2*B*pi
0.25+2-2*A*B)*(2*B*pr^0.25+2*A*B))/((2*B*pr^0.25+2-2
*A*B)*(2*B*pis^0.25+2*A*B)))

```

```

240 REM Calculo do valor da baixa pressao
250 w=pi
260 p=pi*1E-20
270 y=p
280 REM Calculo do fluxo em fase gasosa
290 ro=0.0000096
300 DO=1.7
310 DCO=1.8
320 K=103000000
330 DEF FN J(x)=2*ro*DO*LOG(1-x)+Bd*(2*ro*(DO-DCO)*(Ax-LOG(Ax))/K^2+ro*DCO*(1/
+x^0.5*((1+Ax)/(Ax))/K-2*LOG(Ax)/K^2))
340 J=Jo/(factor*4*96500)
350 x=p;Ax=1+K*x^0.5;Jp=FN J(x);x=pi;Ax=1+K*x^0.5;Jpis=FN J(x);Jo=Jp-Jpis
360 REM Condicoes para o processo iterativo
370 IF J-Jo>=0 THEN LET w=p;GOTO 390
380 GOTO 400
390 IF J-Jo<0.01*J THEN PRINT USING "#####.##";LOG10(p);;PRINT USING "#####
###.###";26.314*(1173/1273)*LOG(pr/p);;GOTO 440
400 IF J-Jo<=0 THEN LET y=p;GOTO 410
410 REM processo iterativo de calculo de p
420 p=EXP(LOG(w)+((LOG(y)-LOG(w))/2))
430 GOTO 290
440 REM Calculo do sinal do sensor 2
450 Ja=(1-dist)*J
460 wa=pi
470 ya=p
480 x=p;Ax=1+K*x^0.5;Jp=FN J(x);x=pi;Ax=1+K*x^0.5;Jpis=FN J(x);Joa=Jp-Jpis
490 IF Ja-Joa>0 THEN LET ya=pi;GOTO 510
500 GOTO 520
510 IF Ja-Joa<0.01*Ja THEN PRINT USING "#####.##";LOG10(pis);;PRINT USING
#####.###";26.314*(1173/1273)*LOG(pr/pis);GOTO 90

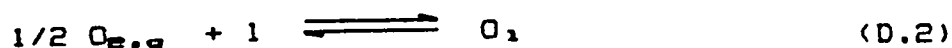
520 IF Ja-Joa<0 THEN LET wa=pi;GOTO 540
530 REM Processo iterativo de calculo de pi s2
540 pis=EXP(LOG(wa)+((LOG(ya)-LOG(wa))/2))
550 GOTO 480

```

Apêndice D

Análise do processo de adsorção-desadsorção do oxigênio, em atmosferas envolvendo CO e CO₂

O transporte de oxigênio entre o electrolito sólido e a atmosfera, na presença de monóxido e dióxido de carbono, pode ser calculado como o resultado dos fluxos de adsorção e desadsorção das espécies envolvidas. O conjunto de reacções que descrevem estes processos pode ser representado por:



Os índices inferiores "g" e "l" referem-se, respectivamente, a espécies em fase gasosa e adsorvidas. As constantes de equilíbrio relativas a estas reacções são:

$$K_I = C_{\text{CO}} / a_{\text{CO}} \cdot C_1 \quad (\text{D.4})$$

$$K_{II} = C_{\text{O}} / a_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot C_1 \quad (\text{D.5})$$

$$K_{III} = a_{\text{CO}_2} \cdot C_1^2 / C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{O}} \quad (\text{D.6})$$

Nestas equações, C_{co} corresponde à concentração de locais activos de adsorção ocupados por moléculas de monóxido de carbono, e os restantes símbolos correspondem aos significados usuais. A não consideração da reacção de adsorção-desadsorção do dióxido de carbono resulta da referência feita por Etsell [93], segundo a qual esta espécie não é adsorvida quer na platina quer em materiais isoestruturais das zircónias estabilizadas, nas gamas de temperatura que correspondem às condições de funcionamento dos sensores. Admitindo que a reacção catalizada à superfície é muito rápida, a eq. (D.6) aplica-se às presentes condições. Admitindo igualmente que as reacções elementares (D.1) e (D.2) se encontram fora do equilíbrio, o fluxo total de oxigénio entre o electrólito e a atmosfera pode ser descrito em função dos fluxos de adsorção e desadsorção das espécies envolvidas. Em estado estacionário o fluxo de monóxido de carbono deverá ser simétrico do fluxo de dióxido de carbono, pelo que serão válidas as eq.s (5.7) e (5.11), resultando:

$$J_{O_2} = J_{od} - J_{cod} \quad (D.7)$$

sendo os fluxos resultantes de desadsorção do oxigénio e do monóxido de carbono:

$$J_{od} = -k_{II} \cdot a_{O_2}^{1/2} \cdot C_1 + k'_{II} \cdot C_o \quad (D.8)$$

$$J_{cod} = -k_I \cdot a_{CO} \cdot C_1 + k'_I \cdot C_{co} \quad (D.9)$$

k_i e k'_i ($i=I$ ou II) são as constantes de velocidade das reacções directa e inversa associadas a (D.1) e (D.2). Admitindo que as espécies adsorvidas ocupam lugares de natureza idêntica,

cuja concentração total é C_v , pode-se ainda estabelecer a relação:

$$C_o + C_{co} + C_1 = C_v \quad (D.10)$$

Dividindo por C_v ambos os membros da eq. (D.10), obtém-se:

$$\theta_o + \theta_{co} + \theta_1 = 1 \quad (D.11)$$

sendo:

$$\theta_o = C_o/C_v \quad (D.12)$$

$$\theta_{co} = C_{co}/C_v \quad (D.13)$$

e

$$\theta_1 = C_1/C_v \quad (D.14)$$

correspondendo θ_o , θ_{co} , e θ_1 às fracções de locais activos de adsorção ocupados pelo oxigénio, monóxido de carbono, e livres. Além das relações já apresentadas, consideram-se igualmente válidas as eq.s (5.8) e (5.9). Incorporando as eq.s (D.8), (D.9), e (D.12) a (D.14), na eq. (D.7), obtém-se:

$$J_{ov}/C_v = k'_{11} \cdot \theta_o - k_{11} \cdot a_{O_2}^{1/2} \cdot \theta_1 + k_{12} \cdot a_{co} \cdot \theta_1 - k'_{12} \cdot \theta_{co} \quad (D.15)$$

Com base nas eq.s (5.8), (5.9), (D.6) , (D.11), e (D.15), é possível relacionar a razão J_{ov}/C_v com a actividade química do oxigénio, para uma fracção constante de locais de adsorção ocupados pelo oxigénio. Uma solução aproximada desta solução

pode ser obtida com base em algumas simplificações. A primeira consiste em considerar diminuta a fracção total de locais de adsorção ocupados pelas diferentes espécies. Esta aproximação afigura-se válida atendendo à elevada temperatura de funcionamento dos sensores. Nestas condições θ_1 será aproximadamente 1, e de (D.6), e (D.12) a (D.14), resulta:

$$\theta_{CO} = a_{CO_2} / K_{III} \cdot \theta_0 \quad (D.16)$$

Incorporando (D.16) em (D.15) e atendendo à aproximação já feita relativamente à fracção de locais activos de adsorção livres:

$$J_{O_2}/C_v = k'_{II} \cdot \theta_0 - k_{II} \cdot a_{O_2}^{1/2} + k_I \cdot a_{CO} - k'_I \cdot a_{CO_2} / K_{III} \cdot \theta_0 \quad (D.17)$$

Lógicamente, com base nas eq.s (5.8) e (5.9) é possível calcular os valores de a_{CO} e a_{CO_2} em função de a_{O_2} . Esta substituição não foi feita para evitar uma expressão mais complexa. Uma nova aproximação pode ser feita admitindo que o termo incluindo a actividade química do oxigénio tem um contributo desprezável relativamente aos restantes termos:

$$J_{O_2}/C_v = k'_{II} \cdot \theta_0 + k_I \cdot a_{CO} - k'_I \cdot a_{CO_2} / K_{III} \cdot \theta_0 \quad (D.18)$$

Esta aproximação é tanto mais válida quanto mais redutoras forem as condições ambiente. Com base na eq. (D.18) é finalmente possível atribuir valores aos diferentes parâmetros envolvidos, e analisar a evolução do termo J_{O_2}/C_v em função da actividade química do oxigénio. Na Fig. D.1 encontram-se representados

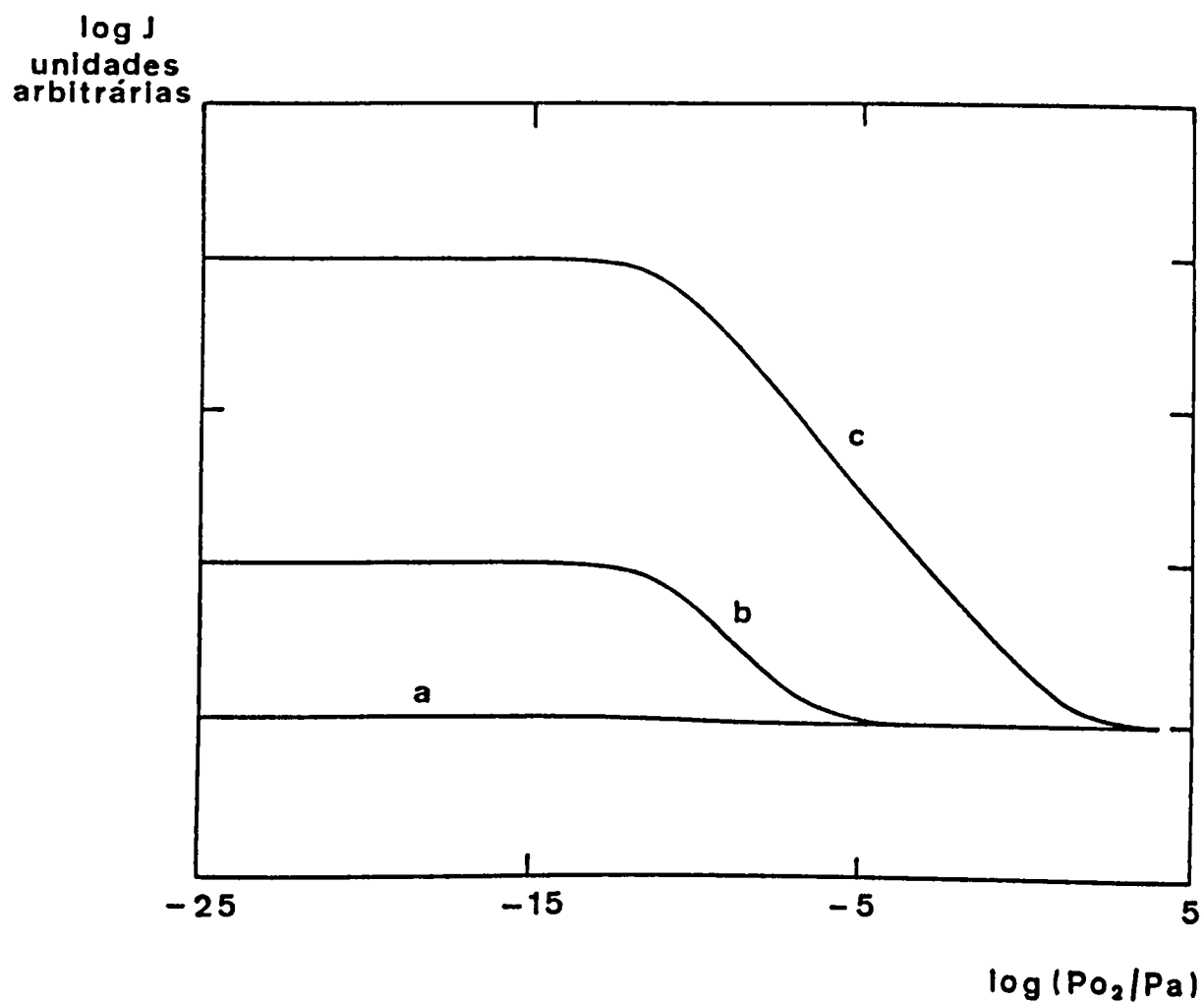


Fig. D.1 - Evolução do fluxo de oxigénio entre o electrólito e a fase gasosa, calculado com base nas eq.s (D.18), (5.8), e (5.9). ($k'_x=1$; $k'_{xx}=10^6$; $K_{xxx}=10^7$; $K=10^6$; $Q_0=10^{-4}$; todos os valores referidos pressupõem o uso de pressões expressas em atmosferas)

a - $k_x = 10^{-3}$

b - $k_x = 1$

c - $k_x = 10^4$

gráficamente os resultados obtidos para diferentes combinações de valores dos parâmetros envolvidos. Estes resultados podem ser muito semelhantes aos obtidos para o fluxo de oxigénio em fase gasosa por difusão entre uma condição fronteira de actividade química de oxigénio fixa e uma variável, em misturas envolvendo monóxido e dióxido de carbono. Na Fig. D.2 apresenta-se gráficamente o resultado obtido com base na eq. (5.12). Em ambos os casos é possível identificar um aumento do fluxo de oxigénio com o avanço para condições ambiente mais redutoras.

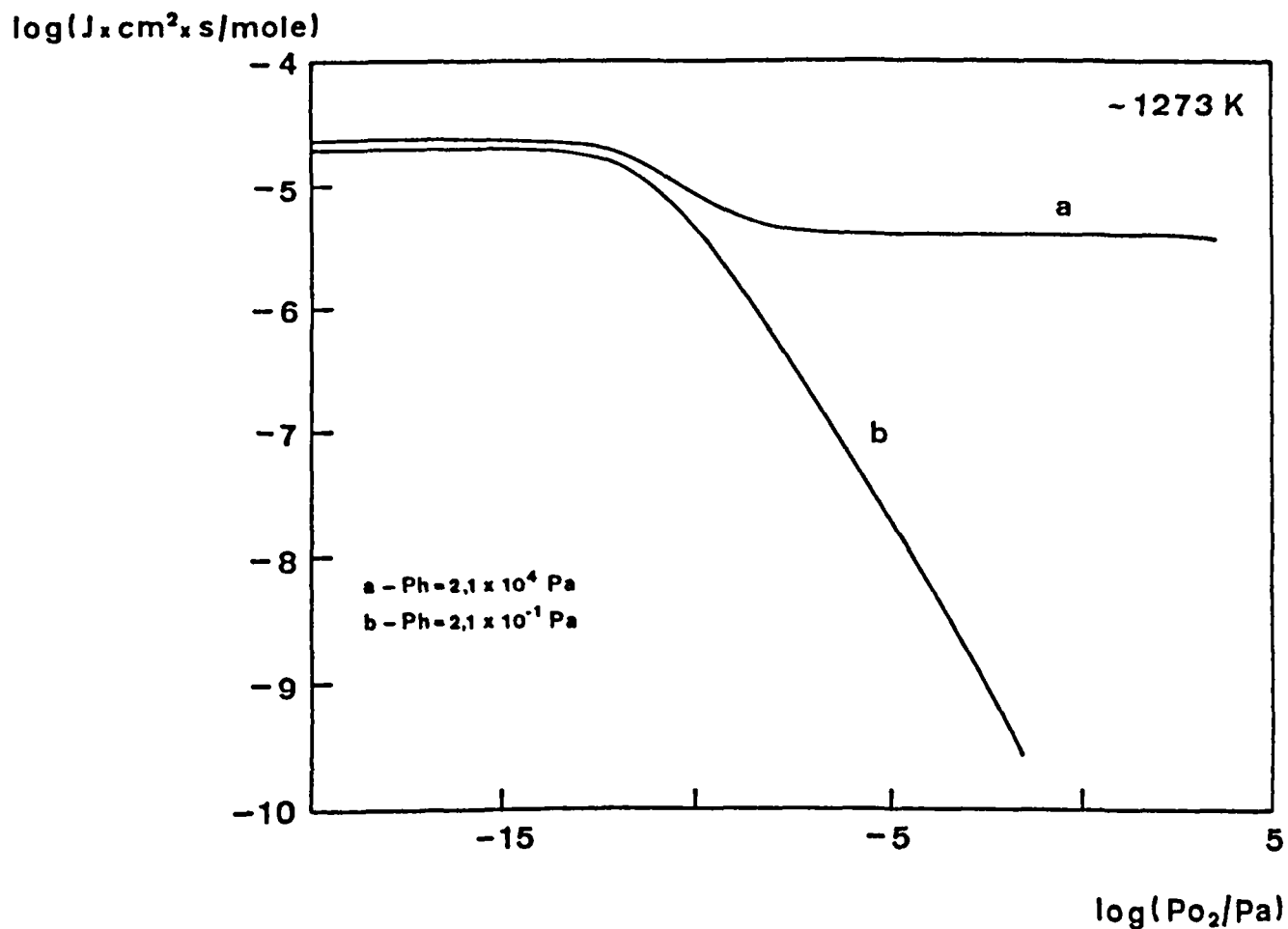


Fig. D.2 - Fluxo de oxigênio em fase gasosa por difusão, entre condições fronteira distintas, calculado com base na eq. (5.12). P_h corresponde ao valor de pressão de oxigênio conservado constante.

Apêndice E

Listagem de resultados experimentais obtidos na caracterização do sistema Ítria-céria

Todos os valores apresentados nesta listagem resultam da impressão directa de "files" de "folhas de cálculo", exibindo como tal a notação típica deste processamento.

A sequência adoptada nesta listagem corresponde à da apresentação dos resultados experimentais no Cap.5, ou seja:

1. Relação entre valores de fem da célula em estudo e do sensor.

2. Valores de condutividade medidos em c.a.

3. Correntes electrónicas determinadas pelo método do eléctrodo polarizante.

Amostra: L-10
 Compos: 99Y,1Ce
 El. Ref.:Ni/NiO

Tempera. fem sen. fem pas.

(K)	(V)	(V)
1073	0.0079	0.5864
1073	0.0447	0.5675
1073	0.1285	0.5161
1073	0.1753	0.4321
1073	0.2183	0.4492
1073	0.2432	0.4243
1073	0.2697	0.4105
1073	0.3168	0.3976
1073	0.3920	0.3834
1073	0.5049	0.1669
1073	0.5502	0.1126
1073	0.6575	0.0063
1073	0.7092	-0.0323
1073	0.7721	-0.0306
1073	0.8446	-0.1384
1073	0.8886	-0.1615
1073	0.9269	-0.1774
1073	0.9416	-0.1825
1073	0.9607	-0.1873
1073	0.9732	-0.1862
1073	1.0445	-0.1979

Tempera. fem sen. fem pas.

(K)	(V)	(V)
1173	0.0167	0.5330
1173	0.0479	0.5190
1173	0.0910	0.4970
1173	0.1291	0.4750
1173	0.1564	0.4510
1173	0.2156	0.4110
1173	0.2301	0.3730
1173	0.2874	0.3260
1173	0.3292	0.2740
1173	0.3914	0.1930
1173	0.4395	0.1490
1173	0.4554	0.1009
1173	0.5221	0.0736
1173	0.5649	0.0498
1173	0.6151	0.0069
1173	0.6470	-0.0206
1173	0.6822	-0.0493
1173	0.7282	-0.0653
1173	0.7570	-0.1042
1173	0.7915	-0.1266
1173	0.8409	-0.1556
1173	0.9072	-0.1640
1173	0.9272	-0.1910
1173	0.9524	-0.1530
1173	0.9767	-0.2020
1173	1.0046	-0.2070
1173	1.0237	-0.2030

Amostra: L-10
 Compos: 99Y,1Ce
 El. Ref.:Ni/NiO

Tempera. fem sen. fem pas.

(K)	(V)	(V)
1273	0.0190	0.4816
1273	0.0517	0.4658
1273	0.1120	0.4314
1273	0.1609	0.3968
1273	0.2079	0.3603
1273	0.2576	0.3159
1273	0.3118	0.2340
1273	0.3516	0.1890
1273	0.4024	0.1531
1273	0.4474	0.1175
1273	0.5012	0.0752
1273	0.5523	0.0317
1273	0.6010	-0.0093
1273	0.6577	-0.0593
1273	0.7066	-0.0963
1273	0.7425	-0.1212
1273	0.7913	-0.1508
1273	0.8298	-0.1697
1273	0.8702	-0.1853
1273	0.9064	-0.1966
1273	0.9296	-0.2021
1273	0.9719	-0.2095
1273	0.9989	-0.2127
1273	1.0365	-0.2161
1273	1.0846	-0.2191

Tempera. fem sen. fem pas.

(K)	(V)	(V)
1373	0.0072	0.4315
1373	0.0337	0.4122
1373	0.0505	0.4097
1373	0.0829	0.3914
1373	0.1167	0.3702
1373	0.1569	0.3449
1373	0.2050	0.3062
1373	0.2232	0.2922
1373	0.2721	0.2389
1373	0.3287	0.1595
1373	0.3668	0.1322
1373	0.4037	0.1076
1373	0.4442	0.0781
1373	0.4715	0.0569
1373	0.5085	0.0283
1373	0.5595	-0.0060
1373	0.5741	-0.0246
1373	0.6006	-0.0451
1373	0.6347	-0.0704
1373	0.6735	-0.0995
1373	0.7091	-0.1234
1373	0.7658	-0.1539
1373	0.8010	-0.1699
1373	0.8435	-0.1362
1373	0.8789	-0.1958
1373	0.9052	-0.2017
1373	0.9267	-0.2048
1373	0.9521	-0.2083
1373	0.9812	-0.2120
1373	0.9845	-0.2116
1373	1.0104	-0.2134
1373	1.0575	-0.2150

Amostra: L-13
 Compos: 99Y,1Ce
 El. Ref.: Cu/Cu2O

Tempera. fem sen. fem pas.

(K)	(V)	(V)
1073	0.0086	0.3461
1073	0.0509	0.3268
1073	0.1031	0.2970
1073	0.1456	0.2696
1073	0.1778	0.2478
1073	0.1923	0.2376
1073	0.2263	0.2149
1073	0.2347	0.2010
1073	0.2507	0.1890
1073	0.2552	0.1874
1073	0.2853	0.1723
1073	0.3149	0.1675
1073	0.3754	0.1445
1073	0.4038	0.1197
1073	0.4505	0.0033
1073	0.4730	-0.0327
1073	0.4994	-0.0773
1073	0.5198	-0.0961
1073	0.5456	-0.1212
1073	0.5790	-0.1550
1073	0.6565	-0.2325
1073	0.6810	-0.2511
1073	0.6888	-0.2577
1073	0.7551	0.3079
1073	0.8094	-0.3648
1073	0.8924	-0.3928
1073	0.9266	-0.4075
1073	0.9659	-0.4152
1073	1.0056	-0.4293
1073	1.0520	-0.4330

Tempera. fem sen. fem pas.

(K)	(V)	(V)
1123	0.0069	0.3210
1123	0.0487	0.3042
1123	0.0822	0.2856
1123	0.1162	0.2627
1123	0.1705	0.2275
1123	0.2203	0.1924
1123	0.2606	0.1546
1123	0.2738	0.1340
1123	0.3053	0.1002
1123	0.3449	-0.0213
1123	0.4443	-0.0645
1123	0.5243	-0.1280
1123	0.5584	-0.1687
1123	0.5915	-0.1981
1123	0.6443	-0.2410
1123	0.6755	-0.2639
1123	0.6986	-0.2828
1123	0.7346	-0.3126
1123	0.7754	-0.3420
1123	0.8176	-0.3698
1123	0.8354	-0.3814
1123	0.8504	-0.3878
1123	0.8753	-0.4004
1123	0.9233	-0.4191
1123	0.9528	-0.4282
1123	0.9998	-0.4364
1123	1.0253	-0.4391
1123	1.0485	-0.4394
1123	0.9504	-0.3678
1123	0.8753	-0.4004
1123	0.9233	-0.4191
1123	0.9528	-0.4282
1123	0.9998	-0.4364
1123	1.0253	-0.4391
1123	1.0485	-0.4394

Amostra: L-13
 Compos: 99Y,1Ce
 El. Ref.: Cu/Cu2O

Tempera. fem sen. fem pas.

(K)	(V)	(V)
1173	0.0008	0.2972
1173	0.0386	0.2805
1173	0.0993	0.2474
1173	0.1772	0.1933
1173	0.2546	0.1327
1173	0.2948	0.0599
1173	0.3234	0.0093
1173	0.3623	-0.0208
1173	0.3869	-0.0384
1173	0.4519	-0.0892
1173	0.4950	-0.1271
1173	0.5322	-0.1602
1173	0.5972	-0.2164
1173	0.6236	-0.2433
1173	0.6656	-0.2776
1173	0.7703	-0.3523
1173	0.8767	-0.4161
1173	0.9571	-0.4308
1173	1.0364	-0.4504

Tempera. fem sen. fem pas.

(K)	(V)	(V)
1223	0.0055	0.2786
1223	0.0427	0.2618
1223	0.0977	0.2316
1223	0.1501	0.1975
1223	0.2099	0.1523
1223	0.2518	0.1134
1223	0.3034	0.0289
1223	0.3404	-0.0154
1223	0.3812	-0.0447
1223	0.4460	-0.0946
1223	0.5011	-0.1413
1223	0.5409	-0.1755
1223	0.6017	-0.2292
1223	0.6347	-0.2572
1223	0.7235	-0.3302
1223	0.8180	-0.3869
1223	0.8789	-0.4179
1223	0.9519	-0.4362
1223	0.9938	-0.4436
1223	1.0487	-0.4493

Amostra: M-12
 Compos: 95Y,5Ce
 El. Ref.: Ni/NiO

Tempera. fem sen. fem pas.

(K)	(V)	(V)
1073	0.0976	0.4660
1073	0.0778	0.4710
1073	0.1292	0.4400
1073	0.2160	0.3600
1073	0.2571	0.3140
1073	0.3100	0.2900
1073	0.3769	0.2780
1073	0.4181	0.2030
1073	0.4469	0.1581
1073	0.5078	0.0963
1073	0.5787	0.0525
1073	0.6759	0.0099
1073	0.7745	-0.0162
1073	0.8111	-0.0208
1073	0.8384	-0.0234

Tempera. fem sen. fem pas.

(K)	(V)	(V)
1173	0.0920	0.4490
1173	0.1677	0.3870
1173	0.2141	0.3480
1173	0.2383	0.3250
1173	0.2693	0.2680
1173	0.2876	0.1915
1173	0.3310	0.1325
1173	0.3811	0.1149
1173	0.4283	0.0978
1173	0.4558	0.0840
1173	0.4994	0.0626
1173	0.5552	0.0352
1173	0.5892	0.0202
1173	0.6413	-0.0001
1173	0.6841	-0.0138
1173	0.7316	-0.0254
1173	0.7813	-0.0330
1173	0.8215	-0.0365
1173	0.8570	-0.0385
1173	0.7120	-0.0406
1173	0.9746	-0.0430

Amostra: H-12
 Compos: 95Y,5Ce
 El. Ref.: Ni/NiO

Tempera. fem sen. fem pas.

(K)	(V)	(V)
1273	0.1280	0.3930
1273	0.1663	0.3620
1273	0.2074	0.3250
1273	0.2119	0.3200
1273	0.2644	0.2710
1273	0.2952	0.2150
1273	0.3249	0.1676
1273	0.3617	0.1413
1273	0.4056	0.1166
1273	0.4490	0.0894
1273	0.5041	0.0541
1273	0.5684	0.0121
1273	0.6127	-0.0090
1273	0.6575	-0.0269
1273	0.6971	-0.0390
1273	0.7448	0.0585
1273	0.8157	-0.0590
1273	0.8512	-0.0618
1273	0.8946	-0.0632
1273	0.9565	-0.0658
1273	0.9722	-0.0761
1273	0.9921	-0.0702
1273	0.9980	-0.0680
1273	1.0077	-0.0762

Tempera. fem sen. fem pas.

(K)	(V)	(V)
1373	0.0587	0.4126
1373	0.1422	0.3451
1373	0.1744	0.3163
1373	0.2001	0.2923
1373	0.2436	0.2455
1373	0.2693	0.2051
1373	0.2880	0.1696
1373	0.3501	0.1126
1373	0.3774	0.0974
1373	0.4094	0.0792
1373	0.4487	0.0562
1373	0.4832	0.0381
1373	0.5169	0.0203
1373	0.5560	0.0021
1373	0.5951	-0.0152
1373	0.6741	-0.0381
1373	0.7054	-0.0450
1373	0.7554	-0.0513
1373	0.8187	-0.0573
1373	0.8424	-0.0608
1373	0.9203	-0.0739

Amostra: M-15
 Compos: 95Y,5Ce
 El. Ref.: Ni/NiO

Tempera. fem sen. fem pas.

(K)	(V)	(V)
1073	0.0000	0.4406
1073	0.0836	0.4063
1073	0.1209	0.3761
1073	0.1454	0.3578
1073	0.1687	0.2783
1073	0.2193	0.2240
1073	0.2523	0.1790
1073	0.2668	0.1400
1073	0.3246	0.0704
1073	0.4163	0.0581
1073	0.4597	0.0458
1073	0.5113	0.0348
1073	0.5539	0.0211
1073	0.6155	0.0008
1073	0.7006	-0.0063
1073	0.7340	-0.0094
1073	0.7891	-0.0164
1073	0.8426	-0.0173
1073	0.8632	-0.0205

Tempera. fem sen. fem pas.

(K)	(V)	(V)
1173	0.0000	0.5133
1173	0.0012	0.5112
1173	0.0370	0.4872
1173	0.0899	0.4452
1173	0.1234	0.4156
1173	0.1476	0.3668
1173	0.1679	0.3490
1173	0.2409	0.2217
1173	0.2548	0.1957
1173	0.3076	0.1035
1173	0.3702	0.0790
1173	0.4147	0.0631
1173	0.4986	0.0335
1173	0.5438	0.0236
1173	0.6122	0.0032
1173	0.6652	-0.0178
1173	0.6986	-0.0256
1173	0.7337	-0.0325
1173	0.8245	-0.0430
1173	0.8609	-0.0526
1173	0.8854	-0.0539
1173	0.8999	-0.0542

Amostra: M 15
 Compos: 95Y,5Ce
 El. Ref.: Ni/NiO

Tempera. fem sen. fem pas.

(K)	(V)	(V)
1273	0.0000	0.4396
1273	0.0357	0.4669
1273	0.1124	0.4007
1273	0.1843	0.3036
1273	0.2363	0.2301
1273	0.2799	0.1372
1273	0.3285	0.0860
1273	0.3606	0.0682
1273	0.4322	0.0359
1273	0.4811	0.0184
1273	0.5427	-0.0033
1273	0.6197	-0.0291
1273	0.6597	-0.0402
1273	0.6979	-0.0502
1273	0.7974	-0.0696
1273	0.8545	-0.0731
1273	0.8721	-0.0744
1273	0.9217	-0.0760

Tempera. fem sen. fem pas.

(K)	(V)	(V)
1373	0.0009	0.4524
1373	0.0681	0.4012
1373	0.0994	0.3750
1373	0.1596	0.3130
1373	0.2114	0.2388
1373	0.2740	0.0836
1373	0.3092	0.0530
1373	0.3628	0.0369
1373	0.4074	0.0243
1373	0.4688	0.0037
1373	0.5237	-0.0209
1373	0.6115	-0.0584
1373	0.6731	-0.0748
1373	0.7434	-0.0946
1373	0.7839	-0.1035
1373	0.8665	-0.1167
1373	0.9422	-0.1244

Amostras: N 5
 Composi: 90Y,10Ce
 El. Ref.:Cu,Cu2O

Tempera. (K)	fem sen. (V)	fem pos. (V)
1073	.0109	.3345
1073	.0493	.3125
1073	.1025	.2649
1073	.1200	.2470
1073	.1450	.2213
1073	.1640	.2004
1073	.1800	.1800
1073	.1870	.1604
1073	.1985	.1319
1073	.2280	-.0706
1073	.2544	-.0929
1073	.3961	-.0939
1073	.4641	-.0941
1073	.5035	-.0945
1073	.5544	-.0948
1073	.5975	-.0954
1073	.6595	-.0961
1073	.7210	-.1056
1073	.7935	-.1095
1073	.8487	-.1104

Tempera. (K)	fem sen. (V)	fem pos. (V)
1172		.3454
1173	.0060	.3448
1173	.0115	.3418
1173	.0646	.2950
1173	.1211	.2403
1173	.1463	.2164
1173	.1725	.1852
1173	.2000	.1431
1173	.2050	.1270
1173	.2128	.0806
1173	.2408	.0583
1173	.4090	-.0695
1173	.4803	-.0740
1173	.5433	-.0811
1173	.6340	-.0920
1173	.6750	-.0998
1173	.7250	-.1052
1173	.7800	-.1100
1173	.8237	-.1150
1173	.8735	-.1179
1173	.8958	-.1193

Amostra: N-5
 Composi: 90Y,10Ce
 El. Ref.:Cu,Cu2O

Tempera. (K)	fem sen. (V)	fem pas. (V)
1123		.3230
1123	.0746	.2824
1123	.0983	.2463
1123	.1307	.2163
1123	.1520	.1966
1123	.2041	.1406
1123	.2247	.1033
1123	.2507	.0292
1123	.2730	-.0440
1123	.2790	-.0664
1123	.3337	-.0825
1123	.3686	-.0853
1123	.4096	-.0870
1123	.4599	-.0884
1123	.5170	-.0910
1123	.5650	-.0950
1123	.6326	-.1063
1123	.6700	-.1100
1123	.7581	-.1177
1123	.8115	-.1234
1123	.8747	-.1272

Tempera. (K)	fem sen. (V)	fem pas. (V)
1223	.0095	.3028
1223	.0575	.2685
1223	.0760	.2533
1223	.0985	.2361
1223	.1230	.2093
1223	.1445	.1935
1223	.2010	.1402
1223	.2310	.1002
1223	.2450	.0757
1223	.2569	.0403
1223	.2939	-.0350
1223	.3523	-.0490
1223	.3818	-.0519
1223	.4120	-.0626
1223	.4610	-.0761
1223	.4961	-.0850
1223	.5500	-.0905
1223	.6000	-.1019
1223	.6387	-.1197
1223	.6805	-.1270
1223	.7181	-.1320
1223	.7690	-.1366
1223	.7993	-.1396
1223	.8502	-.1453

Amostra: P 2
 Composi: 98Y,2Ce
 El. Ref.:Ni,NiO

Tempera. (K)	fem sen. (V)	fem pas. (V)
1073	.0097	.5300
1073	.0312	.5190
1073	.0700	.4690
1073	.0754	.4820
1073	.1505	.4000
1073	.1934	.3570
1073	.1947	.3420
1073	.2029	.3330
1073	.2350	.2930
1073	.2566	.2670
1073	.3622	.1456
1073	.5467	.1004
1073	.7018	-.0040
1073	.7389	-.0283
1073	.7641	-.0433
1073	.8074	-.0697
1073	.8420	-.0910
1073	.8560	-.0748
1073	.8952	-.1155
1073	.9256	-.1313
1073	.9269	-.1128

Tempera. (K)	fem sen. (V)	fem pas. (V)
1173	.0051	.5350
1173	.0736	.4980
1173	.1192	.4640
1173	.1279	.4550
1173	.1955	.3950
1173	.2457	.3520
1173	.2603	.3390
1173	.3094	.2860
1173	.3712	.2120
1173	.4268	.1741
1173	.4785	.1365
1173	.5335	.0764
1173	.5634	.0747
1173	.5948	.0510
1173	.6336	.0183
1173	.7064	-.0473
1173	.7347	-.0666
1173	.7890	-.1058
1173	.8134	-.1184
1173	.8627	-.1451
1173	.9090	-.1644
1173	.9248	-.1670
1173	.9789	-.1921
1173	1.0098	-.1830

Amostra: P-2
 Composi: 98Y,2Ce
 El. Ref.:Ni,NiO

Tempera. (K)	fem sen. (V)	fem pas. (V)
1273	.0075	.4970
1273	.0466	.4770
1273	.0770	.4540
1273	.1405	.4030
1273	.2005	.3500
1273	.2735	.2730
1273	.3420	.1658
1273	.4450	.1166
1273	.5000	.0800
1273	.5520	.0387
1273	.5638	.0272
1273	.6125	-.0134
1273	.6445	-.0478
1273	.7050	-.0866
1273	.7410	-.1074
1273	.7772	-.1263
1273	.8080	-.1407
1273	.8529	-.1577
1273	.9070	-.1765
1273	.9434	-.1838

Tempera. (K)	fem sen. (V)	fem pas. (V)
1373	.0012	.4490
1373	.0161	.4410
1373	.0430	.4250
1373	.0754	.4040
1373	.1178	.3740
1373	.1407	.3570
1373	.2143	.2950
1373	.2470	.2630
1373	.2990	.1884
1373	.3573	.1322
1373	.4006	.0994
1373	.4809	.0437
1373	.4939	.0414
1373	.5351	.0121
1373	.5684	-.0135
1373	.6357	-.0652
1373	.6978	-.1093
1373	.7264	-.1274
1373	.7800	-.1601
1373	.8371	-.1912
1373	.8940	-.2100
1373	.9675	-.2370
1373	1.0175	-.2470

Condutividade medida em c.a., 10 kHz^{*}

Amostra: L-7
Composi: 99Y:1Ce

	T: fem (s):	σ :	log σ :
800	.00	2.665e-9	-8.57
800	123.60	1.541e-9	-8.81
800	144.00	1.263e-9	-8.90
800	332.00	1.017e-9	-8.99
800	404.40	9.85e-10	-9.01
800	448.90	9.74e-10	-9.01
800	565.30	9.74e-10	-9.01
800	624.80	1.081e-9	-8.97
800	852.00	1.177e-9	-8.93
800	881.20	1.220e-9	-8.91
800	894.60	1.274e-9	-8.89
800	910.10	1.306e-9	-8.88
800	922.90	1.402e-9	-8.85

Amostra: L-7
Composi: 99Y:1Ce

	T: fem (s):	σ :	log σ :
900	.00	1.146e-8	-7.94
900	49.79	8.616e-9	-8.06
900	70.12	7.471e-9	-8.13
900	157.78	5.457e-9	-8.26
900	288.70	4.517e-9	-8.35
900	483.30	4.495e-9	-8.35
900	530.40	4.538e-9	-8.34
900	646.00	4.581e-9	-8.34
900	830.80	5.148e-9	-8.29
900	900.20	6.101e-9	-8.21
900	965.70	7.781e-9	-8.11
900	1104.80	1.335e-8	-7.87

* Os valores de temperatura encontram-se expressos em °C, as forças electromotrices em mV, e as condutividades em (ohm.cm)⁻¹

Amostra: L-7
Composi: 99Y:1Ce

	T: fem (s):	σ :	log σ :
1000	.00	5.766e-8	-7.24
1000	71.81	3.898e-8	-7.41
1000	161.84	2.902e-8	-7.54
1000	209.90	2.648e-8	-7.58
1000	230.00	2.444e-8	-7.61
1000	459.00	2.330e-8	-7.63
1000	512.70	2.308e-8	-7.64
1000	594.40	2.324e-8	-7.63
1000	662.80	2.277e-8	-7.64
1000	738.60	2.378e-8	-7.62
1000	846.60	2.806e-8	-7.55
1000	870.10	2.782e-8	-7.53
1000	922.20	3.503e-8	-7.46
1000	941.90	3.570e-8	-7.45
1000	1025.80	4.613e-8	-7.34
1000	1073.10	7.324e-8	-7.14
1000	1111.60	8.492e-8	-7.07

Amostra: L-7
Composi: 99Y:1Ce

	T: fem (s)	σ :	log σ :
1100	.00	2.002e-7	-6.70
1100	66.96	1.474e-7	-6.83
1100	135.57	1.176e-7	-6.93
1100	287.80	8.676e-8	-7.06
1100	398.80	8.724e-8	-7.06
1100	530.10	8.737e-8	-7.06
1100	577.80	8.737e-8	-7.06
1100	706.00	9.676e-8	-7.01
1100	801.30	1.193e-7	-6.92
1100	888.40	1.616e-7	-6.79
1100	985.10	2.376e-7	-6.62
1100	1062.00	3.174e-7	-6.50

Amostra: N-6
Composi: 90Y:10Ce

	T: fem (s):	σ :	log σ :
800	.00	8.202e-8	-7.09
800	41.27	7.491e-8	-7.13
800	82.07	7.013e-8	-7.15
800	129.78	6.689e-8	-7.17
800	161.27	6.569e-8	-7.18
800	208.80	6.465e-8	-7.19
800	483.20	6.521e-8	-7.19
800	555.00	7.089e-8	-7.15
800	637.00	8.544e-8	-7.07
800	684.40	1.073e-7	-6.97
800	710.70	1.274e-7	-6.89
800	728.50	1.487e-7	-6.77
800	807.00	7.469e-7	-6.13
800	845.40	1.624e-6	-5.79

Amostra: N-6
Composi: 90Y:10Ce

	T: fem (s):	σ :	log σ :
900	.00	3.237e-7	-6.49
900	47.76	2.922e-7	-6.53
900	146.00	2.647e-7	-6.58
900	185.37	2.629e-7	-6.58
900	326.20	2.884e-7	-6.54
900	476.10	4.551e-7	-6.34
900	490.30	5.776e-7	-6.24
900	651.00	1.357e-6	-5.87
900	764.70	2.621e-6	-5.58

Amostra: L-7
Composi: 99Y:1Ce

	T: fem (s):	σ :	log σ :
1000	.00	5.766e-8	-7.24
1000	71.81	3.898e-8	-7.41
1000	161.84	2.902e-8	-7.54
1000	209.90	2.648e-8	-7.58
1000	280.00	2.444e-8	-7.61
1000	459.00	2.330e-8	-7.63
1000	512.70	2.308e-8	-7.64
1000	594.40	2.324e-8	-7.63
1000	662.80	2.299e-8	-7.64
1000	738.60	2.378e-8	-7.62
1000	846.60	2.806e-8	-7.55
1000	870.10	2.982e-8	-7.53
1000	922.20	3.503e-8	-7.46
1000	941.90	3.570e-8	-7.45
1000	1025.80	4.613e-8	-7.34
1000	1073.10	7.324e-8	-7.14
1000	1111.60	8.492e-8	-7.07

Amostra: L-7
Composi: 99Y:1Ce

	T: fem (s):	σ :	log σ :
1100	.00	2.002e-7	-6.70
1100	66.96	1.474e-7	-6.83
1100	135.57	1.176e-7	-6.93
1100	287.80	8.676e-8	-7.06
1100	398.80	8.724e-8	-7.06
1100	530.10	8.737e-8	-7.06
1100	577.80	8.739e-8	-7.06
1100	706.00	9.676e-8	-7.01
1100	801.30	1.193e-7	-6.92
1100	888.40	1.616e-7	-6.79
1100	985.10	2.376e-7	-6.62
1100	1062.00	3.174e-7	-6.50

Amostra: M-4
Composi: 95Y:5Ce

	T: fem (s):	σ :	log σ :
800	.00	9.378e-9	-8.03
800	61.00	7.706e-9	-8.11
800	76.03	7.332e-9	-8.13
800	99.15	7.011e-9	-8.15
800	141.76	6.518e-9	-8.19
800	150.59	6.518e-9	-8.19
800	167.84	6.465e-9	-8.19
800	204.40	6.251e-9	-8.20
800	276.20	6.187e-9	-8.21
800	316.70	6.615e-9	-8.18
800	378.10	8.456e-9	-8.07
800	542.00	1.123e-8	-7.95
800	770.70	4.471e-8	-7.35

Amostra: M-4
Composi: 95Y:5Ce

	T: fem (s):	σ :	log σ :
900	.00	5.432e-8	-7.27
900	74.27	4.358e-8	-7.36
900	137.52	3.872e-8	-7.41
900	159.07	3.801e-8	-7.42
900	169.31	3.745e-8	-7.43
900	190.59	3.671e-8	-7.44
900	210.50	3.622e-8	-7.44
900	229.30	3.591e-8	-7.44
900	305.20	3.575e-8	-7.45
900	377.00	3.887e-8	-7.41
900	552.60	6.005e-8	-7.22
900	752.00	2.202e-7	-6.66

Amostra: N-4
Composi: 95Y:5Ce

	T: fem (s):	Γ :	$\log \Gamma$:
1000	.00	2.533e-7	-6.60
1000	93.70	2.036e-7	-6.69
1000	132.06	1.935e-7	-6.71
1000	175.14	1.873e-7	-6.73
1000	197.20	1.839e-7	-6.74
1000	223.70	1.814e-7	-6.74
1000	269.80	1.791e-7	-6.75
1000	339.70	1.800e-7	-6.74
1000	459.60	1.912e-7	-6.72
1000	647.40	3.800e-7	-6.42
1000	693.10	4.884e-7	-6.31
1000	821.10	1.040e-6	-5.98

Amostra: N-4
Composi: 95Y:5Ce

	T: fem (s):	Γ :	$\log \Gamma$:
1100	.00	8.223e-7	-6.08
1100	61.55	7.112e-7	-6.15
1100	94.03	6.702e-7	-6.17
1100	167.18	6.191e-7	-6.21
1100	210.60	6.013e-7	-6.22
1100	228.70	5.960e-7	-6.22
1100	277.50	5.936e-7	-6.23
1100	359.00	5.960e-7	-6.22
1100	440.80	6.201e-7	-6.21
1100	620.00	1.077e-6	-5.97
1100	821.70	2.493e-6	-5.60

Técnica do eléctrodo polarizante

Amostra: M-6; Eléctrodo de referência: Cu, Cu₂O

Razão S/L: 2.10 cm

Temperatura: 800°C

log (I/A)	V (V)
-6.85	0.20
-6.72	0.25
-6.34	0.30
-6.01	0.35
-5.70	0.40
-5.45	0.45

Temperatura: 850°C

log (I/A)	V (V)
-6.85	0.25
-6.12	0.30
-5.81	0.35
-5.47	0.40
-5.23	0.45
-5.04	0.50

Temperatura: 900°C

log (I/A)	V (V)
-6.72	0.20
-6.37	0.25
-5.94	0.30
-5.51	0.35
-5.28	0.40
-5.07	0.45
-4.93	0.50

Amostra: N-5; Eléctrodos: Ni, NiO e Cu, Cu₂O

Razão S/L: 3.93 cm

T (°C):	I.10 ⁴ /A:
800	6.60
850	10.83
900	18.05
950	29.06

6. Bibliografia

1. T. H. Etsell, S. N. Flengas, Chem. Review, 70, 339, (1970)
2. R. W. G. Wickoff, "Crystal Structures", vol. 2, Interscience Publishers, New York, (1964)
3. M. F. Berard, C. D. Wirkus, D. R. Wilder, J. Am. Ceram. Soc., 51,11,643, (1968)
4. K. Ando, Y. Oishi, H. Hase, K. Kitazawa, J. Am. Ceram. Soc., 66, 22, C-222, (1983)
5. W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, New York, (1976)
6. P. Kofstad, "Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Wiley-Interscience, New York, (1972)
7. N. M. Tallan, R. W. Vest, J. Am. Ceram. Soc., 49,[B], 401, (1966)
8. E. C. Subbarao, P. H. Sutter, J. Hrizo, J. Am. Ceram. Soc., 48, [9], 443, (1965)

9. R. C. Anderson, "High Temperature Oxides", Part II, Vol. 5, Academic Press, Ed. A. M. Alper, (1970)
10. R. J. Bratton, J. Am. Ceram. Soc., 52, [4], 213, (1969)
11. D. J. Bevan, W. W. Barker, R. L. Martin, "Proceedings of The 4th Conference on Rare Earth Research", Phoenix, Ariz., 1964, Gordon and Breach, Ed. L. Eyring, New York, (1965)
12. W. W. Barker, A. F. Wilson, J. Inorg. Nucle. Chem., 30, 1415, (1968)
13. G. V. Subba Rao, S. Ramdas, P. N. Mehotra, C. N. R. Rao, J. Solid State Chem., 2, 377, (1970)
14. G. V. Subba Rao, S. Ramdas, M. S. Tomar, C. N. R. Rao, Ind. J. Chem., 9, 242, (1971)
15. Z. S. Volchenkova, D. S. Zubankova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat., 12, 1695, (1976)
16. Z. S. Volchenkova, D. S. Zubankova, Izv. Akad. SSSR, Neorg. Mat., 14, 2211, (1978)
17. T. Norby, P. Kofstad, J. Am. Ceram. Soc., 67, [12], 766, (1984)
18. T. Norby, P. Kofstad, J. Am. Ceram. Soc., 69, [11], 780, (1986)

19. T. Norby, P. Kofstad, J. Am. Ceram. Soc., 69, [11], 784, (1986)
20. T. Norby, P. Kofstad, Solid State Ionics, 20, 169, (1986)
21. Z. S. Volchenkova, V. M. Nedopekin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat., 11, 1412, (1975)
22. Z. S. Volchenkova, V. M. Nedopekin, V. P. Gorelov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat., 12, 1815, (1976)
23. Z. S. Volchenkova, V. M. Nedopekin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat., 12, 1820, (1976)
24. H. P. Takiar, "Oxygen Diffusion in Vapor Deposited Indium Oxide Films", Tese de Mestrado, University of Illinois, (1979)
25. J. H. Enloe, "Oxygen Transport in Vapor-Deposited Tin-Doped Indium Oxide Films", Tese de Doutorado, University of Illinois, (1984)
26. F. A. Kroger, "The Chemistry of Imperfect Crystals", Vol. 2, North-Holland Publishing Company, New York, (1974)
27. W. L. Worrell, Topics in Applied Physics, Vol. 21, Springer - Verlag Berlin Heidelberg, Ed. S. Geller, New York, (1977)
28. B. C. H. Steele, B. E. Powell, P. M. R. Moody, Proc. British Ceram. Soc., n. 10, 87, (1968)

29. D. S. M. Bevan, J. Kordis, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1509, (1964)
30. G. Brauer, K. A. Gingerich, U. Holtschmidt, J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 77, (1960)
31. A. D. Neuimin, S. F. Pal'guev, V. N. Chebotin, "Electrochemistry of Molten and Solid Electrolytes", Vol. 2, Consultants Bureau, Ed. M. V. Smirnov, New York, (1964)
32. J. W. Patterson, "Electrical Conductivity in Ceramics and Glass", part B, 453, ed. N. M. Tallan, Marcel Dekker, N.Y., (1974)
33. O. Johannesen, P. Kofstad, J. Materials Education, 7, 6, 909, (1985)
34. H. Tuller, A. S. Nowick, J. Phys. Chem. Solids, 18, 859, (1977)
35. T. O. Mason, H. K. Bowen, J. Am. Ceram. Soc., 64, 4, 237, (1981)
36. C. C. Wu, T. O. Mason, J. Am. Ceram. Soc., 64, 9, 520, (1981)
37. D. S. Erickson, T. O. Mason, J. Solid State Chem., 59, 42, (1985)

38. J. A. Kilner, Solid State Ionics, 6, 237, (1982)
39. J. A. Kilner, C. D. Waters, Solid State Ionics, 6, 253, (1982)
40. J. A. Kilner, Solid State Ionics, 8, 201, (1983)
41. R. Gerhardt-Anderson, A. S. Nowick, Solid State Ionics, 5, 547, (1981)
42. Da Yu Wang, D. S. Park, J. Griffith, A. S. Nowick, Solid State Ionics, 2, 95, (1981)
43. J. W. Patterson, "Ionic and Electronic Conduction in Nonmetallic Phases", ACS Symposium Series, 89, 96, (1979)
44. L. Heyne, Topics in Applied Physics, Vol. 21, Ed. S. Geller, Springer-Verlag Publishing Co., NY, (1977)
45. J. W. Patterson, E. C. Bogren, R. A. Rapp, J. Electrochem. Soc., 114, 7, 752, (1967)
46. C. Wagner, Z. Physik. Chem., B21, 25, (1933), de [51]
47. M. F. Lasker, R. A. Rapp, Z. Phys. Chem. (FM), 49, [3-5], 198, (1966)
48. H. Ullman, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 237, 274, (1968), de [51]

49. A. Hammou, S. Desagher, C. Deportes, *Mesures*, 10, 85, (1971)
50. J. Fouletier, H. Seiner, M. Kleitz, *J. Appl. Electrochem.*, 5, 111, (1975)
51. R. A. Rapp, D. A. Shores, "Techniques in Metals Research IV", Cap. VIC, Interscience Publishers, (1970)
52. W. L. Worrel, J. L. Iscoe, "Fast Ion Transport in Solids", ed. W. Van Gool, 513, North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London, (1973)
53. T. M. Gur, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, "Fast Ion Transport in Solids", ed. P. Vashishta, J. Mundy, G. Shenoy, Elsevier North-Holland, Amsterdam, 113, (1979)
54. M. Hebb, *J. Chem. Phys.*, 20, 185, (1952), de [51]
55. J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 2657, (1969)
56. H. Bernard, "Microstructure et Conductivité de la Zircône Stabilisée Frittée", Tese de Doutorado, Universidade de Grenoble, (1980)
57. M. Kleitz, H. Bernard, E. Fernandez, E. Schouler, "Advances in Ceramics", vol. 3, 310, ed. A. H. Heuer and L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Inc., Ohio, (1981)
58. P. H. Bottelberghs, "Solid Electrolytes", ed. P. Hagenmüller e W. Van Gool, 145, Academic Press, N.Y., (1978)

59. R. Gerhardt, A. S. Nowick, J. Am. Ceram. Soc., 69, 9, 641, (1986)
60. A. Hooper, Proc. of the NATO ASI on Solid State Batteries, 261, ed. C. A. C. Sequeira e A. Hooper, Martinus Nighoff Publishers, The Netherlands, (1985)
61. R. J. Brook, Advances in Ceramics, vol. 3, 272, ed. A. H. Heuer and L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Inc., Ohio, (1981)
62. M. F. Berard, D. R. Wilder, J. Am. Ceram. Soc., 52, 12, 85, (1969)
63. M. F. Berard, D. R. Wilder, J. Appl. Physics, 34, 8, 2318, (1963)
64. J. Schieltz, J. W. Patterson, D. R. Wilder, J. Electrochem. Soc., 118, 7, 1140, (1971)
65. S. L. Dole, R. W. Scedecker, L. E. Shiens, M. F. Berard, O. Hunter Jr., Mater. Sci. Eng., 32, 277, (1978)
66. A. I. Vogel, "A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis", 3. ed., Longman, London, (1961)
67. G. B. Barbi, C. M. Mari, Solid State Ionics, 6, 341, (1982)
68. Da Yu Wang, A. S. Nowick, J. Electrochem. Soc., 126, 7,

1155, (1979)

69. Engelhard (Catálogo de fabricante)

70. J. Fouletier, P. Fabry, M. Kleitz, J. Electrochem. Soc., 123, 2, 204, (1976)

71. B. Jones, "Circuit Electronics for Scientists", Addison - Wesley Publishing Company, Inc., Ontario, (1974)

72. H. Schmalzried, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 38, 57, (1963)

73. C. B. Alcock, "Materials Science Research", vol. 10, ed. G. C Kuczynski, 419, Plenum Press, N. Y., (1975)

74. N. M. Beekmans, L. Heyne, Philips Tech. Rev., 31, 112, (1970)

75. M. Iwase, A. McLean, Solid State Ionics, 5, 571, (1981)

76. K. Naito, T. Tsuji, S. Watanable, Solid State Ionics, 1, 509, (1980)

77. H. Okamoto, H. Obayashi, T. Kudo, Solid State Ionics, 3/4, 453, (1981)

78. H. S. Spacil, Metal Progr., 96, 5, 106, (1969)

79. B. C. H. Steele, J. Brennan, R. K. Slotwinski, N. Bonanos, E. P. Butler, "Science and Technology of Zirconia", ed. A. H.

Heuer, The American Ceramic Society, (1981)

80. M. V. Perfilyev, G. I. Fadeev, Solid State Ionics, 14, 55, (1984)

81. J. Fouletier, E. Mantel, M. Kleitz, Solid State Ionics, 6, 1, (1982)

82. H. Kaneko, W. C. Maskell, B. C. H. Steele, Solid State Ionics, 22, 161, (1987)

83. N. M. Beekmans, L. Heyne, Philips Tech. Rev., 31, 112, (1970)

84. W. A. Fischer, "Fast Ion Transport in Solids", ed. W. Van Gool, 503, North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London, (1973)

85. H. Yanagida, R. J. Brook, F. A. Kroger, J. Electrochem Soc., 117, 593, (1970)

86. J. Fouletier, H. Seiner, M. Kleitz, J. Appl. Electrochem., 4, 305, (1974)

87. J. Fouletier, H. Seiner, M. Kleitz, J. Appl. Electrochem., 5, 177, (1975)

88. D. Y. Wang, A. S. Nowick, J. Electrochem. Soc., 127, 113, (1980)

89. M. Kleitz, J. Besson, C. Deportes, *Rev. Energ. Primaire*, 3, 35, (1966)
90. R. J. Brook, W. L. Pelzmann, F. A. Kroger, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 185, (1971)
91. D. Y. Wang, A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 55, (1981)
92. E. J. L. Schouler, *Solid State Ionics*, 9/10, 945, (1983)
93. T. H. Etsell, S. N. Flengas, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1890, (1971)
94. C. S. Tedmon Jr., H. S. Spacil, S. P. Mitoff, 116, 1170, (1969)
95. G. B. Barbi, C. M. Mari, *Solid State Ionics*, 6, 341, (1982)
96. J. Sasaki, J. Misusaki, S. Yamauchi, K. Fueki, *Solid State Ionics*, 3/4, 531, (1981)
97. H. S. Isaacs, L. J. Olmer, E. J. L. Schouler, C. Y. Yang, *Solid State Ionics*, 3/4, 503, (1981)
98. G. P. Wirtz, H. S. Isaacs, *Solid State Ionics*, 9/10, 963, (1983)
99. S. P. S. Badwal, H. J. Bruin, A. D. Franklin, *Solid State Ionics*, 7/10, 973, (1983)

100. J. Misusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki, Solid State Ionics, 22, 313, (1987)
101. J. Misusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki, Solid State Ionics, 22, 323, (1987)
102. A. O. Isenberg, Solid State Ionics, 3/4, 431, (1981)
103. F. J. Rohr, "Solid Electrolytes", ed. P. Hagenmuller e W. Van Gool, Academic Press Inc., (1978)
104. H. S. Isaacs, "Science and Technology of Zirconia", ed. A. H. Heuer, The American Ceramic Society, 406, (1981)
105. D. K. Edwards, V. E. Denny, A. F. Mills, "Transfer Processes", Hemisphere Publishing Corporation, London, (1976)
106. R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, N. Y., (1960)
107. Handbook of Chemistry and Physics, 66th. ed., CRC Press, (1985)
108. R. H. Perry, C. H. Chilton, "Chemical Engineers' Handbook", 5a. ed., Mc Graw-Hill, Inc., (1974)
109. J. Fouletier, M. Henault, Solid State Ionics, 9/10, 1277, (1983)

110. D. M. Haaland, J. Electrochem. Soc., 127, 4, 796, (1980)
111. J. A. Kilner, B. C. H. Steele, "Nonstoichiometric Oxides", 233, Academic Press Inc., (1981)
112. A. J. Burggraaf, T. Van Dijk, M. J. Verkerk, Solid State Ionics, 5, 519, (1981)
113. M. P. Van Dijk, K. J. De Vries, A. J. Burggraaf, Solid State Ionics, 9/10, 913, (1983)
114. D. K. Hohnke, Solid State Ionics, 5, 531, (1981)
115. D. K. Hohnke, "Fast Ion Transport", ed. Vashishta, Mundy, Shenoy, 669, Elsevier North Holland, Inc. (1979)
116. V. S. Stubican, R. C. Hink, S. P. Ray, J. Am. Ceram. Soc., 61, 17, (1978)
117. V. S. Stubican, S. P. Ray, J. A. Ceram. Soc., 60, 534, (1977)
118. M. P. Van Dijk, K. J. De Vries, A. J. Burggraaf, Solid State Ionics, 16, 211, (1985)
119. H. L. Tuller, "Nonstoichiometric Oxides", 271, Academic Press Inc., (1981)
120. T. Kudo, H. Obaiashi, J. Electrochem Soc., 123, 415, (1976)

121. W. Noddack, H. Walch, Z. Physich. Chem., 231, 180, (1959)
122. A. D. Neuimin, V. B. Balakireva, S. F. Pal'guev, Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 209, 5, 1150, (1973)
123. H. H. Fujimoto, H. L. Tuller, "Fast Ion Transport in Solids", ed. Vashishta, Mundy, Shenoy, 649, Elsevier North Holland, Inc., (1979)

