

MEDIDAS ELÉTRICAS DE CÉRIO (CeO₂) OBTIDO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE.Ana Letícia Pinto Figueiredo¹ (IC), Francisco Moura Filho (PQ)¹¹Universidades Federal de Itajubá.**Palavras-chave:** Materiais cerâmicos. Método de Arquimedes. Densidade. Condutividade Elétrica.**Introdução**

O óxido de cério (CeO₂) é um material cerâmico de grande relevância científica e tecnológica devido às suas propriedades físico-químicas, como alta estabilidade térmica, boa condutividade iônica e capacidade redox, que o tornam aplicável em dispositivos de armazenamento de energia, sensores de gases, catalisadores e células a combustível de óxido sólido (SOFCs) (MOGENSEN; SAMMES; TOMPSETT, 2000).

A obtenção de pastilhas cerâmicas densas é fundamental para o estudo de suas propriedades elétricas e estruturais. Entre as rotas de síntese, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) tem se destacado, pois permite obter nanomateriais com alta pureza e cristalinidade, com controle preciso de homogeneidade, tamanho de partícula, composição química e morfologia das fase (CARVALHO, 2020). Após a síntese, a conformação das pastilhas por prensagem uniaxial e posterior sinterização em altas temperaturas é essencial para reduzir a porosidade e aumentar a densificação do material (GERMAN, 2014). A caracterização da densidade é um parâmetro chave nesse processo, uma vez que está diretamente relacionada ao empacotamento das partículas, à presença de poros e à compactação final do corpo cerâmico. Dentre os métodos disponíveis, a determinação de densidade geométrica e, sobretudo, o método de Arquimedes são amplamente empregados devido à sua confiabilidade e simplicidade (Callister; Rethwisch, 2018). O método de Arquimedes, em particular, permite maior precisão, pois considera a interação da amostra com um fluido de referência, minimizando erros provenientes de medidas dimensionais em amostras porosas (ASTM C373-18, 2018).

Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar o condutividade de pastilhas de CeO₂ sintetizadas via HAM em diferentes temperaturas de síntese (50, 100 e 150 °C), correlacionando os valores obtidos pelos

métodos geométrico e de Arquimedes com as condições de processamento e discutindo sua influência da densidade nas propriedades elétricas das amostras.

Metodologia

Primeiramente, foi utilizado pó de CeO₂, sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) nas temperaturas de 50, 100 e 150 °C.

Para a conformação das pastilhas, utilizou-se prensagem uniaxial para realização da prensagem isostática em um molde com matriz cilíndrica de aço inoxidável com diâmetro de 10 mm. Uma massa de 0,35 g de pó foi submetida a uma pressão de 5 toneladas por 60 segundos, resultando em pastilhas verdes com espessura aproximada de 1,5 mm.

O processo de sinterização foi realizado em forno tipo mufla, sob atmosfera ambiente, utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até 1000 °C, com patamar de 2 horas nesta temperatura, seguido por resfriamento até a temperatura ambiente.

Após a sinterização, as pastilhas foram submetidas a preparação superficial, que consistiu em polimento mecânico com lixas abrasivas de granulometria sequencial (600, 1000, 1200, 1500 e 2500 P), até a obtenção de superfícies planas e espessura final de aproximadamente 1 mm. As amostras foram então limpas em banho ultrassônico, inicialmente em água destilada por 5 min, seguido de álcool isopropílico por 15 min, e posteriormente secas em estufa por, no mínimo, 12 h.

Para a realização da curva IV (corrente x tensão), ambas as faces das pastilhas foram revestidas com camada de ouro por meio da técnica de sputtering manual, utilizando o equipamento Ted Pella Inc., série 108, com corrente de 20 mA por 300 s. Os ensaios de curva I-V foram realizados em configuração planar, utilizando um Sourcemeter Keithley 2400, com varredura de tensão entre -100 e +100 V, em steps de 0,1 V, em temperatura ambiente e atmosfera controlada, conectado a um criostato.

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

Durante a preparação das amostras, foi possível determinar as densidades relativas e de Arquimedes de cada pastilha. Para os cálculos, considerou-se a densidade teórica do óxido de cério, igual a $7,2 \text{ g/cm}^3$.

Resultados e discussão

A Figura 1 compara as curvas corrente (μA) \times tensão (V) das três amostras de CeO_2 sintetizadas por rota hidrotermal assistida por micro-ondas (50, 100 e 150 °C; 8 min) e sinterizadas a 1000 °C/2 h com eletrodos de Au. Observa-se comportamento não linear típico de óxidos semicondutores, com maior passagem de corrente para a amostra 100 °C, seguida de 150 °C e, por fim, 50 °C. Esse perfil concorda com a literatura, na qual a condução no CeO_2 reduzido é dominada por polarons pequenos e é fortemente modulada por contornos de grão e vacâncias de oxigênio (TULLER; NOWICK, 1977; MOGENSEN; SAMMES; TOMPSETT, 2000).

As densidades relativas volumétricas indicam que a microestrutura torna-se mais compacta ao sair de 50 °C (69,83 %) para 100 °C (84,55 %), com leve queda em 150 °C (81,14 %). Esse ganho de densificação até 100 °C se reflete diretamente no aumento da corrente, pois a redução de poros intergranulares diminui as barreiras de potencial e melhora a conectividade entre grãos (GERMAN, 1996).

Pelo método de Arquimedes (água destilada a 21 °C), as densidades aparentes foram $4,88$, $6,48$ e $6,16 \text{ g cm}^{-3}$ para 50, 100 e 150 °C, respectivamente. Convertidas usando $\rho_{\square}(\text{CeO}_2) \approx 7,22 \text{ g cm}^{-3}$, resultam em 67,7 %, 89,8 % e 85,3 %, corroborando que a amostra 100 °C é a mais densa. As diferenças entre os dois métodos (volumétrico vs. Arquimedes) são esperadas: o método geométrico é sensível a incertezas de medida de dimensões, enquanto o de Arquimedes pode subestimar ou superestimar a densidade se houver bolhas presas, infiltração de água em poros abertos ou superfície muito rugosa — daí a importância do desgasamento e da secagem padronizada (ASTM C20; CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

No caso da amostra 50 °C, além da baixa densificação (≈ 70 %), houve recobrimento imperfeito de Au em uma face, o que eleva a resistência de contato e ajuda a explicar a menor corrente e a curva mais próxima do regime ôhmico de baixa condutância. Já as amostras 100 °C e 150 °C apresentam correntes mais altas e assimetrias discretas, compatíveis com interfaces metal/cerâmica e barreiras de contorno (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

Em conjunto, os resultados mostram que a microestrutura (densidade) governa a resposta elétrica: a amostra 100 °C alcançou a melhor combinação de maior densidade aparente ($6,48 \text{ g cm}^{-3}$; ~ 90 % ρ_{\square}) e maior corrente na faixa de tensão investigada. Estratégias de processamento — p.ex., sinterização mais longa/mais quente, adição de dopantes trivalentes (Gd^{3+} , Sm^{3+} , Y^{3+}) — tendem a aumentar a densificação e a condutividade (STEELE, 2000; MOGENSEN; SAMMES; TOMPSETT, 2000).

Figura 1 – Curva IV do CeO_2 em diferentes temperaturas

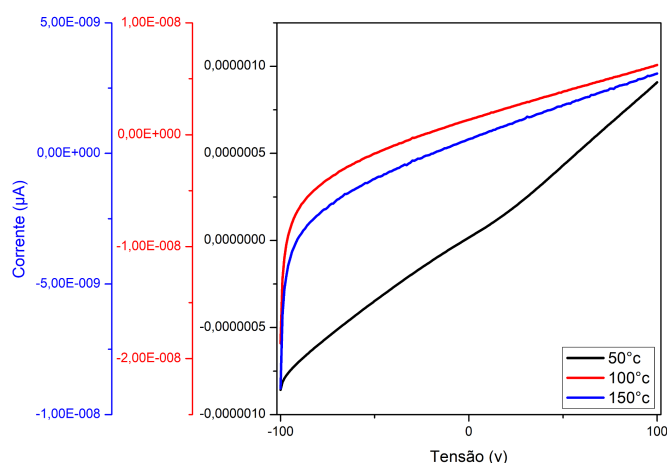


Tabela 1 – Comparação de densidade.

Amostras	Densidade Geométrica (%)	Densidade Geométrica(g/cm^3)
50°C	69,83	4,88
100°C	84,55	6,79
150°C	81,14	6,16

Conclusões

Ao analisar os resultados, observa-se que a densidade pelo método de Arquimedes apresentou uma variação moderada com a temperatura: aumentando de $4,88 \text{ g/cm}^3$ a 50 °C para $6,79 \text{ g/cm}^3$ a 100 °C, seguida de uma leve redução para $6,16 \text{ g/cm}^3$ a 150 °C. Esse comportamento pode estar associado a variações estruturais do material durante o aquecimento, como reorganização microestrutural, tensões residuais e

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

alterações no empacotamento das partículas (ASHBY & JONES, 2012).

Portanto, é possível concluir que, apesar das diferentes temperaturas, a amostra tratada a 100 °C apresentou maior condutividade, o que pode ser explicado por sua densidade superior em relação às demais e pela melhor compactação. O método de Arquimedes mostrou-se mais confiável para a determinação da densidade em comparação com a análise geométrica, que pode ter sido afetada por erros de medição dimensional e pela presença de porosidade.

Assim, os resultados reforçam que, embora a temperatura influencia diversas propriedades, neste caso a densidade demonstrou ser uma variável sensível.

Agradecimentos

Agradecemos à Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), ao Laboratório de Inovação em Materiais Avançados (LIMAv) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio essencial fornecido durante este projeto de pesquisa. Suas contribuições foram fundamentais para o sucesso deste estudo.

Referências

- ASTM International. **ASTM C20: Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Refractory Brick and Shapes by Boiling Water**. West Conshohocken, PA.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 2. ed. Hoboken: Wiley, 2005.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 9. ed. Hoboken: Wiley, 2014.
- GERMAN, R. M. *Sintering Theory and Practice*. New York: Wiley, 1996.
- LIDE, D. R. (ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 97. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016. (densidade da água).
- MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*, v. 129, p. 63–94, 2000.
- STEELE, B. C. H. Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C. *Solid State Ionics*, v. 129, p. 95–110, 2000.
- TULLER, H. L.; NOWICK, A. S. Small polaron electron transport in reduced CeO₂ single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 36, n. 12, p. 151–160, 1977.
- ASHBY, M. F., & JONES, D. R. H. *Engineering Materials 1: An Introduction to Properties, Applications and Design*. 4^a ed., Butterworth-Heinemann, 2012.

CARVALHO, J. C. L. **Produção de CeO₂ Modificado com Cobalto Obtido pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas**. 2020. 98 p. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia)- Universidade Federal de Itajubá, Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Itabira, 2020.