



TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE E ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE
ELETRÓLITOS SÓLIDOS BASEADOS EM CÉRIA COM
COMPOSIÇÃO $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$)
PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Por

Paola Cristina Cajas Daza

Brasília, 23 de Fevereiro de 2017

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**SÍNTESE E ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS
BASEADOS EM CÉRIA COM COMPOSIÇÃO $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e
 $0,05$) PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

PAOLA CRISTINA CAJAS DAZA

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS MECÂNICAS.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Cosme Roberto Moreira da Silva, PhD, UnB -PCMEC
(Orientador)

Prof. Jorge Luiz de Almeida Ferreira , Doutor, UnB -PCMEC
(Examinador interno)

Prof. Daniel Monteiro Rosa, Doutor, UnB –PCMEC
(Examinador interno)

Prof. Flaminio Levy Neto, Doutor , UnB – Externo ao PCMEC
(Examinador Externo)

Profa. Ana Cândida Martins Rodrigues, PhD, UFSCar – Externo à UnB -
(Examinador externo)

BRASÍLIA /DF, 23 DE FEVEREIRO DE 2017

FICHA CATALOGRÁFICA

PAOLA CRISTINA CAJAS DAZA

Síntese e análise microestrutural de eletrólitos sólidos baseados em céria com composição $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) para aplicações em células a combustível (Distrito Federal) 2017.

xvii, 119 p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Doutor, Ciências Mecânicas, 2017)

Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia

Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Eletrólitos Sólidos

2. Microestrutura

3. Céria duplamente dopada com samária e gadolína

4. Condutividade Iônica

I. ENM/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA:

CAJAS D., P.C (2017) Síntese e análise microestrutural de eletrólitos sólidos baseados em céria com composição $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) para aplicações em células a combustível. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM DM–251/2017, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 140 p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Paola Cristina Cajas Daza

TÍTULO: Síntese e análise microestrutural de eletrólitos sólidos baseados em céria com composição $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) para aplicações em células a combustível.

GRAU: Doutor

ANO: 2017

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Paola Cristina Cajas Daza
patolacajas@gmail.com

Resumo:

Têm crescido nos últimos anos pesquisas referentes ao uso do óxido de cério como eletrólito sólido de células a combustível, pela possibilidade de seu uso em temperaturas intermedirias, em torno de 700°C, gerando menor degradação térmica dos componentes da célula. Visando aumento de sua condutividade iônica, torna-se necessário dopá-lo com óxidos trivalentes de terras raras com a finalidade de introduzir vacâncias de oxigênio na estrutura. Além disso, os métodos de síntese dos pós cerâmicos para este fim são de fundamental importância para a eficiência do produto final.

No presente trabalho de doutorado foram sintetizados sistemas baseados em óxido de cério de fórmula química: $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x = 0,0; 0,01; 0,03$ e $0,05$) utilizando dois métodos distintos de síntese: Precursor polimérico (Pechini) e Precipitação controlada. O estudo realizado permitiu a obtenção de eletrólitos sólidos densos para aplicações em células a combustível em temperaturas intermediarias (SOFCs-IT). O pó resultante, obtido pelos diferentes métodos de síntese, foi analisado por difratometria de raios X, sendo confirmada a obtenção de uma única fase, a fase cúbica tipo fluorita correspondente ao óxido de cério. As análises térmicas diferenciais (ATD) e termogravimétricas (TG) permitiram determinar as temperaturas mais adequadas de calcinação, sendo 500°C para as amostras obtidas pelo método de precipitação controlada e 550°C para as amostras obtidas por Pechini. Após serem realizados os tratamentos térmicos, os pós foram desaglomerados usando moagem de alta energia por uma hora. Análises granulométricas foram realizadas, confirmando a redução de aglomerados em todos os casos, resultados que foram acompanhados usando-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise de área superficial via Absorção gasosa (BET) revelou que a área de superfície específica das partículas depende do método de síntese. Pós obtidos pelo método Pechini obtiveram valores de área superficial de 44,317m²/g, valor superior ao obtido pelo método de precipitação controlada que foi de 16,73m²/g. Estas caracterizações permitiram confirmar que o método de síntese Pechini gerou pós com melhores características morfológicas que o método de precipitação controlada. Corpos de prova foram compactados em matriz cilíndrica usando prensagem uniaxial a frio. Duas curvas de sinterização foram desenvolvidas considerando estudos de dilatometria: método de sinterização tradicional 1500°C (2h) e sinterização em duas etapas 1650°C(5min)+ 1500°C(6h). As densidades relativas dos corpos de prova sinterizados em

duas etapas alcançaram valores superiores à 97% da densidade teórica para compactados obtidos a partir de pós sintetizados pelo método Pechini. Aqueles sinterizados a partir de pós obtidos por precipitação não alcançaram valores significativos de densidade. Para todos os casos, o método de sinterização tradicional gerou valores inferiores aos de sinterização em duas etapas, sendo este último o método selecionado para evolução dos trabalhos. O caráter inovador do presente trabalho está na avaliação microestrutural dos eletrólitos sólidos do sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00$ e $0,05$) sintetizados pelo método Pechini. Os dados extrapolados de condutividade iônica total evidenciaram que a condutividade na temperatura de $700^{\circ}C$, foi de $3,6 \times 10^{-2} S.cm^{-1}$ para amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ e $5,6 \times 10^{-2} S.cm^{-1}$ de $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$.

A microestrutura de ambas as amostras foram avaliadas usando-se microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Foram analisados por esta técnica os arranjos microestruturais dos eletrólitos sólidos para comparar as diferenças na estrutura da amostra sem codopagem ($Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$) com a amostra de maior percentagem de codopagem com samária ($Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$). Foram observados grupos de defeitos nas duas amostras, destacando-se a existência de uma estrutura mais homogênea na amostra com codopagem, $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$. Esta diferença entre as duas amostras em termos de homogeneidade microestrutural pode ser atribuída possivelmente à introdução, via codopagem, de um cátion de raio iônico diferente na estrutura, o Sm^{3+} . A adição deste novo cátion suplementar favorece a diminuição das energias de ligação no interior dos agrupamentos de defeitos, provocando separação dos cátions dopantes e a consequente redução dos tamanhos destes agrupamentos de defeitos, promovendo melhor homogeneidade da estrutura. Esta aparente homogeneidade da amostra codopada resultou numa redução no ordenamento das vacâncias de oxigênio e, em função disso, um aumento da condutividade iônica.

ABSTRACT

The use of cerium oxide as solid electrolyte for power cells has increased substantially, taking into account the possibility of its application in lower temperatures, around 600 °C, with reduced thermal degradation on cells components. However, to increase ionic conductivity, it is necessary rare earth trivalent oxides additions, aiming structural oxygen vacancies introduction. Moreover, to reach this result, optimization of the powder synthesis and microstructural evaluation of the sintered samples are considerably important for the final product effectiveness. In this doctoral thesis, powders synthesis were carried out with Pechini and controlled precipitation methods, to produce high density sintered samples of $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x = 0,0; 0,01; 0,03$ e $0,05$) system. Synthesized powders were evaluated with x-ray diffractometry, where only the cubic fluorite from cerium oxide phase was identified. Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TG) allowed the determination of adequate temperatures for calcinations that are 500 °C for samples from Pechini method and 550 °C for samples from controlled precipitation. After calcinations, high energy milling was carried out aiming powder deagglomeration, measured by granulometric size distributions. BET surface area analysis showed that particle specific surface is related to power synthesis method. Powders synthesized with Pechini method reached surface area of 44,317 m²/g, higher than the obtained with controlled precipitation, with 16,73 m²/g. These characterizations demonstrated that Pechini method produced better morphologic characteristics than the controlled precipitation. Samples were uniaxially cold pressed and sintered with two different sintering curves, based on dilatometric evaluation. The first sintering program, called “traditional method” was carried out at 1500 °C/2 hours. The other sintering schedule had two steps: 1650 °C/5 min and 1500 °C/6h. Densities for samples synthesized via Pechini and sintered in two steps reached values above 97% of theoretical. The samples sintered from powders synthesized with precipitation method had lower densities values. For all cases, traditional sintering method produced reduced values if compared to the “two steps” sintering method.

The innovation of this work is related to microstructural evaluation of solid electrolyte of $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00$ e $0,05$) system, sintered in two steps and using powders synthesized through Pechini method. The extrapolated data from conductivity measurements showed that the

ionic conductivity at 700 °C were $3,576 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ and $5,614 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ for $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ and $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$, respectively.

The microstructures of both compositions were evaluated with High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTM). The different microstructural arrangements were analyzed, aiming structural comparison between undoped samples ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$) and the sample with the higher percentage of samarium oxide doping. Cluster and nanodomain were identified in both compositions, with higher structural homogeneity for the codoped sample ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$). This structural difference possible can be related to introduction at the structure, via codoping, of a cation with different ionic radius, the Sm^{3+} , favoring the reduction of binding energies inside the clusters. As a consequence, clusters have their size reduced, giving better structural homogeneity and reduction of oxygen vacancies ordering. This apparent homogeneity of the codoped sample increases its ionic conductivity.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS	3
1.2.1. Objetivo geral	3
1.2.2. Objetivos específicos	3
1.3. Justificativa	4
1.4. Estrutura do trabalho	5
2. REVISÃO DA LITERATURA:	6
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	6
2.1.1. Funcionamento	6
2.1.2. Tipos de células a combustível	7
2.1.2.1 <i>Célula combustível de Membrana polimérica (PEMFC)</i>	9
2.1.2.2 <i>Célula combustível Alcalina (AFC)</i>	10
2.1.2.3 <i>Célula combustível de Ácido fosfórico (PAFC)</i>	10
2.1.2.4 <i>Célula combustível de Carbonato fundido (MCFC)</i>	11
2.1.2.5 <i>Célula combustível de Óxidos sólidos (SOFCs)</i>	11
2.2. O ELEMENTO: CÉRIO	14
2.2.1 O sesquióxido Ce_2O_3	15
2.2.2. O óxido de cério	15
2.2.2.1 <i>Formação de defeitos cristalinos</i>	15
2.2.2.2 <i>Condutividade do óxido de cério</i>	18
2.2.2.3 <i>Condutividade eletrônica:</i>	18
2.2.2.4 <i>Condutividade Iônica:</i>	19
2.2.2.5 <i>Condutividade total</i>	19
2.3. RELAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO ÓXIDO DE CÉRIO COM O RAIÃO IÔNICO DOS ADITIVOS:	20
2.4 ESTADO DE ARTE: ÓXIDOS COMUMENTE UTILIZADOS COMO ESTABILIZANTES DA CÉRIA	22
2.4.1 Dupla dopagem do óxido de cério	23

2.4.2. Óxido de cério duplamente dopado com o óxido de gadolínio e óxido de samário	24
2.4.3. Estudos microestruturais de sistemas baseados em céria	26
2.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	28
2.6. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE CERIO	34
2.6.1. Precursor Polimérico (Pechini)	34
2.6.2. Método de precipitação controlada	36
2.7. CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	38
2.7.1. Etapas do processo de conformação	39
2.7.1.1. Moagem de pós	39
2.7.1.2. Conformação dos eletrólitos	40
2.7.1.3. Sinterização	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS	42
3.2 METODOS	42
3.2.2. Obtenção da matéria prima usando a Precipitação controlada	44
3.2.3. Obtenção da matéria prima usando o Método de precursores poliméricos Pechini	45
3.2.4 Caracterização do pó obtido após os diferentes processos de síntese	46
3.2.4.1 <i>Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG)</i>	46
3.2.4.2. <i>Difratometria de raios X dos pós após tratamento térmico</i>	46
3.2.4.3 <i>Adsorção gasosa (B.E.T.)</i>	46
3.2.4.4 <i>Análise granulométrica</i>	47
3.2.4.5 <i>Moagem de alta energia: Moinho atrição</i>	47
3.2.4.6 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	47
3.3. CONFORMAÇÃO DE CORPOS DE PROVA	48
3.3.1. Compactação	48
3.3.2. Dilatometria	48
3.3.3. Sinterização	48
3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	49
3.4.1 Determinação da densidade	49

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV):	51
3.4.3 Difratomia de raios X	51
3.4.4. Espectroscopia de impedância	51
3.4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 MÉTODO PRECIPITAÇÃO CONTROLADA: CURVAS DE AVALIAÇÃO POTENCIOMÉTRICA	53
4.2. CARACTERIZAÇÃO DO PÓ OBTIDO APÓS A SÍNTESE	54
4.2.1 Resultados das análises térmicas ATD e TG.	54
4.2.2. Difratomia de Raios X	57
4.2.3. Adsorção gasosa (B.E.T.)	58
4.2.4. Análise granulométrica:	58
4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	61
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPACTADOS	62
4.3.1 Dilatometria	62
4.3.2 Determinação da densidade dos corpos de prova sinterizados	64
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	65
4.3.4. Difratomia de raios X	68
4.3.5 Espectroscopia de impedância:	71
4.3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)	86
5. CONCLUSÕES:	97
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1. Esquema da célula combustível convencional adaptado de Florio et al. (2004).....	7
Figura 2.2. Tipos de células combustíveis em função com a temperatura de operação e do íon transportado (Gil, 2006).....	9
Figura 2.3. Esquema de funcionamento de uma célula combustível de óxido sólido (SOFC).	12
Figura 2.4. Estrutura tipo fluorita (Skinner, 2003).....	14
Figura 2.5. Representação da estrutura cristalina cúbica fluorita da solução sólida de céria dopada com gadolínia.	17
Figura 2.6. Representação da condutividade da CeO_2 em função com as pressões parciais de oxigênio. (Ferreira, 2011).....	20
Figura 2.7. Variação da condutividade iônica em função do raio do dopante, para composição $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{MO}_{1,5})_{0,2}$ medidas a 800 °C. (Eguchi, 1992).....	21
Figura 2.8. Representação da impedância no plano complexo, com sua parte real e imaginária.....	29
Figura 2.9 Diagrama de Nyquits dos materiais policristalinos evidenciando as diferentes contribuições de impedância.....	30
Figura 2.10. Modelos propostos que descrevem a quelação do metal e sua poliesterificação.....	36
Figura 2.11. Etapas do processo de conformação.....	38
Figura 2.12. Representação das etapas do processo de sinterização, (A) estágio inicial	

	(B) Estágio intermediário (C) Microestrutura final da sinterização completamente densa.....	41
Figura 3.1.	fluxograma indicando as etapas seguidas para desenvolvimento do trabalho.	43
Figura 3.2.	Estágios do método Pechini. (a) Solução inicial translúcida (b) solução com pH de 9 (c) Resina viscosa (d) pó resultante após tratamento térmico por 3h.....	46
Figura 3.3	Cronogramas de sinterização: (a) Processo de sinterização pelo método tradicional (b) método de sinterização em duas etapas.....	49
Figura 3.4	Balança de precisão SHIMADZU AUY 220.....	50
Figura 4.1.	Estágios do método de precipitação controlada. (a),(b) formação dos núcleos (c) (d),(e),(f) crescimento dos núcleos e (g) (h) saturação dos sistema.....	53
Figura 4.2.	Avaliação potenciométrica dos sistemas baseados em Céria.....	54
Figura 4.3.	Curva ATD-TG para a amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtida pelo método de precipitação controlada.....	55
Figura 4.4.	Curvas de ATD-TG para a amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtida pelo método de Pechini.....	56
Figura 4.5.	Difractogramas de raios X das amostras em pó obtidas por (A)Precipitação controlada (B) Pechini, após o processo de calcinação.....	57
Figura 4.6.	Análise granulométrica dos pós $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtidos pelo método de precipitação controlada e com tratamento térmico de 550°C. (A) sem moagem e (B) com moagem.....	59
Figura 4.7.	Análise granulométrica dos pós $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtidos pelo método	

	de Pechini e com tratamento térmico de 500°C. (A)sem moagem e (B) com moagem.....	59
Figura 4.8.	Micrografia de pós $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ sintetizados por precipitação controlada e tratados termicamente a 550°C (2h) (A) sem moagem (B) com moagem.....	61
Figura 4.9.	Micrografia de pós $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ sintetizados pelo método de Pechini e tratados termicamente a 500°C (2h) (A) sem moagem (B) com moagem.....	62
Figura 4.10.	Curvas de retração linear de amostras obtidas pelo método de precipitação controlada após o processo de moagem. (A) $Ce_{0,8}Gd_{0,20}O_{1,9}$ sem codopagem e (B) $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ codopada.....	63
Figura 4.11.	Curva de retração linear da amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtida pelo método Pechini.....	63
Figura 4.12.	Microscopia eletrônica de varredura da amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtida por precipitação controlada (A) e por Pechini(B) sinterizadas pelo método tradicional.....	65
Figura 4.13.	Análise estatística da distribuição de tamanho de grão do sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ sinterizado pelo método convencional obtida por precipitação controlada (A) e pelo método Pechini (B).....	67
Figura 4.14.	Microscopia eletrônica de varredura da amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtida por precipitação controlada (A) e pelo método Pechini (B).....	68
Figura 4.15.	Análise estatística da distribuição de tamanho de grão do sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ sinterizado em duas etapas, obtido por precipitação controlada (A) e pelo método Pechini (B).....	69
Figura 4.16.	Difractogramas de raios X de eletrólitos sinterizados a 1500°C (2h), obtidos pelos métodos (a) Precipitação controlada (b) Pechini.....	70

Figura 4.17.	Parâmetros de rede dos sistemas $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) sinterizados.....	70
Figura 4.18.	Diagramas de Nyquist da amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ em diferentes temperaturas.....	71
Figura 4.19.	Diagramas de Nyquist das amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x =0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) a $310^{\circ}C$ obtidas pelo método Pechini.....	72
Figura 4.20.	Diagramas de Nyquist das amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x =0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) a $310^{\circ}C$ obtidas por precipitação controlada.....	73
Figura 4.21.	Diagramas de Nyquist a $310^{\circ}C$ das amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$ obtidas pelos métodos de Pechini (A) e precipitação controlada (B) sinterizados usando a sinterização tradicional e sinterização em duas etapas.....	75
Figura 4.22.	Condutividade em função com a temperatura para as amostras obtidas pelos métodos de Pechini (A) e (B) e precipitação controlada (C) e (D) sinterizados usando a sinterização tradicional e sinterização em duas etapas.	76
Figura 4.23.	Gráficos de Arrhenius da condutividade no interior dos grãos das amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) obtidas pelos métodos de Pechini (A, B) e precipitação controlada (C,D).....	77
Figura 4.24.	Gráficos de Arrhenius da condutividade no contorno dos grãos das amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x =0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) Obtidas pelos métodos de Pechini (A, B) e precipitação controlada (C,D)	79
Figura 4.25	Gráficos de Arrhenius da condutividade do grão (A) e do contorno de grão (B) do sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtido por Pechini e sintetizado pelo método tradicional e em duas etapas	80

Figura 4.26	Gráficos de Arrhenius da condutividade do grão (A) e do contorno de grão (B) do sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtido por Precipitação controlada e sintetizado pelo método tradicional e em duas etapas.....	80
Figura 4.27.	Gráficos de Arrhenius da condutividade total das amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) Obtidas por precipitação controlada.	81
Figura 4.28.	Gráficos de Arrhenius da condutividade total das amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) obtidas por Pechini	81
Figura 4.29.	Mapeamento por EDS da borda da amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$, contendo a região a ser analisada e as respectivas distribuições dos elemento Ce e Gd.	87
Figura 4.30	Mapeamento por EDS da borda da amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$, contendo a região a ser analisada e as respectivas distribuições dos elementos Ce, Gd e Sm.....	88
Figura 4.31	Imagens STEM contendo perfis de linha de varredura nos contornos de grão de eletrólitos sólidos $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ e $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$	89
Figura 4.32.	Imagens HRTEM do sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$.	91
Figura 4.33.	Imagens HRTEM do sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$	92
Figura 4.34	Imagens HRTEM dos eletrólitos sólidos $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ e $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$	93
Figura 4.35	Imagens STEM, contendo os padrões de difração em três regiões da amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,20}O_{1,9}$	94
Figura 4.36	Imagens STEM, contendo os padrões de difração em três regiões da amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$	95

LISTA DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 Características dos principais tipos de células a combustível (Pereira, 2009), (Araujo, 2011).....	8
Tabela 2.3. Valores típicos de capacitância características das regiões do interior do grão, contorno de grão e Interface amostra-eletrodo do material cerâmico (Irvine, 1990).....	34
Tabela 4.1. Área de superfície específica dos pós $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x= 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) sintetizados por Precipitação controlada e por Pechini	59
Tabela 4.2. Mediana de tamanho partículas das amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x= 0,01; 0,03$ e $0,05$) sintetizados por Precipitação controlada e por Pechini sem moagem	61
Tabela 4.3 Mediana do tamanho de partículas das amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x= 0,01; 0,03$ e $0,05$) sintetizados por Precipitação controlada e por Pechini após a moagem.....	61
Tabela 4.4. Densidades relativas (%) dos corpos de prova $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$), usando três rampas de sinterização.....	65
Tabela 4.5. Tamanho médio de grão das amostras sintetizadas por Precipitação controlada e por Pechini, sinterizadas pelo método tradicional.....	67
Tabela 4.6. Tamanho médio de grão das amostras sintetizadas por Pechini e sinterizada mediante o método em duas etapas.....	69
Tabela 4.7. Condutividade total $\times 10^{-2} S.cm^{-1}$ dos sistemas $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x =0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) obtidos por precipitação controlada incluindo os dados extrapolados (*)......	83

Tabela 4.8.	Condutividade total $\times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ dos sistemas $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) obtidos por Pechini incluindo os dados extrapolados (*)......	84
Tabela 4.9	Condutividade obtida em outras pesquisas de materiais codopados.....	85
Tabela 4.10	Energias de ativação (eV) calculadas nas amostras $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$)......	86

LISTA DE SIMBOLOS

Re^{3+}	- Íons de terras raras com carga +3
Ce^{4+}	- Cátion do óxido de cério com carga 4+
Gd^{3+}	- Cátion do óxido de gadolínio com carga 3+
Sm^{3+}	- Cátion do óxido de samária com carga 3+
V_{O}	- Vazio de oxigênio gerado para o balanço de carga
$\text{O}_{\text{O}}^{\times}$	- Oxigênio na sua posição normal na rede
σ_{en}	- Condutividade eletrônica do tipo n
σ_{ep}	- Condutividade eletrônica do tipo p
P_{O_2}	- Pressão parcial do oxigênio
σ_{iO}	- Fator pré-exponencial relacionado à concentração de vacâncias
E_{iO}	- Energia de ativação do processo de condução
K	- Constante de Boltzmann
T	- Temperatura (K)
σ_{t}	- Condutividade total
M^{x-1}	- Íons dopantes da céria de valência menor
r_{c}	- Raio catiônico ideal de dopante para íons trivalentes.
V_{M}''	- Vacante catiônica em M^{2+}
N_{M}^{\times}	- Íon na posição da rede
O_{i}''	- Íon oxigênio intersticial
L_{M}^{\times}	- Íon L^{n+1} na posição M^n
e'	- Elétron livre
H	- Concentração de vazios
Re'_{Ce}	- Íon Re^3 no lugar do íon Ce^{4+}
T	- Temperatura
$V(\omega)$	- Diferencia de potencial em frequência variável
V_0	- Amplitude do valor do tensão
ω	- Frequência angular

θ	- Diferença de fase entre tensão e corrente
$I(\omega)$	- Corrente de frequência variável
I_0	- Amplitude do sinal de corrente
$Z(\omega_i)$	- Impedância em função da frequência
R	- Resistência
$ Z $	- Módulo do valor de impedância
Z'	- Parte real do valor de impedância
Z''	- Parte imaginária do valor da impedância
C	- Capacitância
Q	- Carga armazenada no capacitor
Z_c	- Impedância do capacitor
Z_{RC}	- Impedância do circuito RC
ρ	- Resistividade
A	- Área da amostra
L	- Espessura da amostra
f_{\max}	- Frequência dos máximos dos semicírculos do espectro de impedância
R_{cg}	- Resistividade nos contornos de grão
R_{ig}	- Resistividade no interior dos grãos
σ_t	- Condutividade total
D	- Diâmetro médio do grão
B	- Espessura do contorno de grão
σ_{ig}	- Condutividade no interior do grão
d_C^P	- Densidade do corpo de prova em estudo
d_L	- Densidade da água
m_C^P	- Peso do corpo de prova em seco
m_U	- Peso do corpo de prova úmido
m_{AP}^P	- Peso do corpo de prova imerso na água
d_{ma}	- Densidade aparente
ρ	- Densidade relativa

LISTA DE ABREVIATURAS

PEMFC	-Células a combustível de membrana polimérica
AFC	-Células a combustível alcalinas
PAFC	-Células a combustível de ácido fosfórico
MCFC	-Células a combustível de carbonato fundido
SOFCs	-Células a combustível óxidos sólidos
ATD/TG	-Análise Térmico Diferencial e Termogravimétrica
DRX	-Difração de Raios-X
MEV	-Microscopia Eletrônica de Varredura
BET	-Adsorção gasosa
HRTEM	-Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
DF	-Campo escuro
EDS	-Espectroscopia de energia dispersiva
AC	-Ácido Cítrico
EG	-Etilenoglicol

AGRADECIMENTOS

A Deus pelas oportunidades;

Ao professor Cosme Roberto Moreira da Silva pela orientação no decorrer da pesquisa;

Aos membros da banca examinadora pelas sugestões apresentadas;

À Universidade de Brasília, especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas;

Aos professores Jorge Enrique Rodriguez Paez, Sonia Gaona e Rodrigo Munoz, pela sua amizade e pelos seus conselhos no análises dos resultados;

À Dra. Ana Cândida Martins Rodrigues e todo o pessoal do Laboratório de Materiais Vítreos LAMAV (UFSCAR), por disponibilizar a infraestrutura do departamento neste trabalho;

À minha família e amigos pelo apoio em todos os momentos;

A CAPES pelo apoio financeiro.

1. INTRODUÇÃO

A constante evolução de novas tecnologias trazem um aumento considerável no consumo de energia elétrica, e conseqüentemente, uma diminuição exponencial nos estoques dos combustíveis fósseis (carvão e petróleo) utilizados na produção convencional de energia (Camargo, 2006). Considerando a limitada disponibilidade destes recursos naturais e a crescente demanda energética, buscam-se formas alternativas de energia renováveis e menos poluentes tais como as de origem solar, eólica, hidrelétrica e as células a combustível, entre outras (Cunha e Pimentel, 2004).

Dentre as formas alternativas de produzir energia, são destacadas as células a combustível pela capacidade que apresentam para gerar energia elétrica mediante reações químicas e com baixa emissão de poluentes (Saron, 2007). A célula a combustível transforma energia química diretamente em energia elétrica com eficiência termodinâmica não limitada pelo ciclo de Carnot, atingindo valores superiores a 80% de eficiência quando há recuperação de calor (Florio et al, 2004). São usados como possível combustível o hidrogênio e como oxidante o oxigênio, que são abundantes na crosta terrestre. Estes dispositivos são constituídos basicamente por um eletrólito separando dois eletrodos (ânodo e cátodo) onde o eletrólito deve facilitar a condução de íons entre os eletrodos. A classificação destas células é dada pela natureza do eletrólito e pelo tipo de combustível utilizado, classificando-se em células combustíveis de membrana polimérica (PEMFC), alcalinas (AFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido (MCFC) e de óxidos sólidos (SOFCs). A temperatura de operação destas células é dependente do material do eletrólito. (Linardi, 2000).

As células a combustível de óxidos sólidos (SOFCs) se destacam por possuírem eletrólitos não corrosivos e sólidos, tornando-as mais estáveis. São mais tolerantes à contaminação pelo enxofre e suportam processos de remoção de contaminantes à temperatura elevada (que são mais eficientes), tornando-as assim mais apropriadas para operação com o gás de carvão como combustível. Os materiais utilizados na fabricação destes eletrólitos são os cerâmicos com estrutura fluorita. Atualmente existem células fabricadas com eletrólitos sólidos de óxido de zircônio contendo aditivos, alcançando temperaturas de operação de 800 a 1000 °C. Todavia as

altas temperaturas de operação dificultam a construção da célula devido à incompatibilidade e instabilidade de materiais e a degradação térmica, encarecendo assim a metodologia de obtenção, razão pela qual aumenta o interesse em procurar cerâmicas condutoras iônicas a temperaturas moderadas (Florio et al, 2004). Pesquisas recentes, como as de Kim et al (2000); Matsui et al. (2005); Fuentes e Backer, (2008); Nascimento e Mohallem, (2009), Lapa et al. (2010); propõem a utilização do óxido de cério como material promissor na fabricação de eletrólitos sólidos, já que permite a utilização destes dispositivos a menores temperaturas (600°C) com rendimentos até 60% (Araujo, 2011). A principal vantagem que este tipo de células apresenta é a capacidade de unir-se entre si para produzir maiores valores de potencial e intensidade de corrente, de acordo com a aplicação desejada, além de apresentar um longo tempo de vida útil, entre outras.

O óxido de cério é considerado um condutor misto por apresentar tanto condutividade eletrônica quanto iônica, sendo a condução eletrônica predominante, com o objetivo de aumentar a condutividade iônica deste material em temperaturas intermediárias e assim tornar viável sua aplicação como eletrólito sólido de SOFCs, é necessário dopá-lo com óxidos trivalentes de terras raras com a finalidade de introduzir vacâncias de oxigênio na estrutura, sendo os dopantes mais comuns os da forma A_2O_3 (Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 , Ca_2O_3) (Inaba e Tagawa, 1996). Na literatura se destaca referência que a dopagem com óxido de samário fornece à céria maior condutividade iônica, quando comparado com outros dopantes. Porém, diferentes estudos mostram que a relação da condutividade iônica com a razão r , entre o raio do dopante e o raio do íon do Ce^{4+} (r dopante/ r cátion) deve ser levemente maior ou igual 1, para minimizar a energia de associação de defeitos sugerindo que o Gd_2O_3 é o material mais adequado para a dopagem da céria (Kilner, 1983). No entanto, alguns autores (Ye et al, 2011) identificaram a presença de grupos de defeitos e nanodomínios os quais são formados pela adição de cátions na estrutura matriz. Nestas regiões as vacâncias de oxigênio formam ligações com os cátions dopantes, permanecendo presas, afetando assim à condutividade do material. A fração volumétrica dos nanodomínios vai influenciar negativamente a condutividade. Para minimizar este efeito de bloqueio de vacâncias de oxigênio, são estudadas mediante simulações por Rong et al, (2011) as adições de dois cátions na estrutura da ceria, particularmente os óxidos de gadolínio e samário, pois o desajuste de tamanho de raio iônico dos dois cátions dopantes na estrutura vão alterar as tensões na rede, causando uma separação dos cátions dopantes no interior dos grupos de defeitos, restringindo dessa forma o crescimento dos nanodomínios em sistemas codopados.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo geral

Obter eletrólitos sólidos baseados em óxido de cério de composição química dada por $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$), para efetuar medidas de condutividade iônica das amostras e relacionar a microestrutura dos sistemas com o seu comportamento elétrico.

1.2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar os sistemas $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$), pelos métodos de precipitação controlada e precursores poliméricos (Pechini), tomando como parâmetros de estudo as percentagens de dopantes;
- Determinar as propriedades morfológicas dos pós mediante adsorção gasosa (BET), análise granulométrica e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Obter eletrólitos sólidos densos, com densidades superiores aos 92% da teórica, usando dois ciclos distintos de sinterização;
- Determinar a condutividade iônica dos eletrólitos sólidos usando espectroscopia de impedância para estudar separadamente a influência da resistividade do grão e dos contornos de grãos;
- Efetuar a caracterização microestrutural das amostras com melhor condutividade iônica usando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução STEM-HRTEM;
- Efetuar correlação entre os valores de condutividade iônica obtidos e as microestruturas observadas.

1.3. Justificativa

O óxido de cério é um condutor misto que apresenta tanto condutividade iônica quanto condutividade eletrônica. Para minimizar o efeito da condutividade eletrônica e tornar a céria condutora puramente iônica, são empregados óxidos de terras raras como aditivos, tendo em vista que a adição de um cátion de menor valência e raios iônicos semelhantes, geram vacâncias de oxigênio na estrutura da céria. O óxido de cério contendo aditivos tem sido amplamente estudado para aplicações como eletrólito sólido de células a combustível em temperaturas intermediárias (SOFCs-IT), uma vez que este material cerâmico reduz a temperatura de operação da célula (Eguchi, 1997), (Tartaj e Moure, 2009). A escolha dos óxidos dopantes determina a condutividade do eletrólito. A literatura recente sobre o tema (Ferreira, 2012) sugere que o óxido que cause menor distorção na rede, ou seja, aquele que contenha cátions com raio iônico semelhante ao da Ce^{+4} , será o material mais adequado para a dopagem. Sob este ponto de vista, as condutividades mais altas poderiam ser alcançadas com a introdução dos cátions Sm^{3+} ou Gd^{3+} . Dikmen, et al (2010) propõem que a utilização de dois elementos como dopantes pode melhorar a condutividade iônica do oxigênio de eletrólitos à base de céria.

A presença de aditivos na estrutura do óxido de cério (CeO_2) causa a introdução de vacâncias de oxigênio e distorções na rede, favorecendo a formação de regiões diferentes às da estrutura matriz. Estas regiões não homogêneas são denominadas nanodomínios, sendo a fração volumétrica dos nanodomínios dependente da quantidade do dopante (Mori e Drennan, 2013). Nanodomínios de tamanho acentuado podem causar redução na condutividade iônica do eletrólito, pois naquelas regiões as vacâncias de oxigênio estão fortemente ordenadas com alguns cátions dopantes, impedindo sua livre condução (Ye et al 2011).

No presente trabalho foram obtidos sistemas baseados em céria de fórmula química $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x = 0,0; 0,01; 0,03$ e $0,05$) visando melhorar a condutividade do sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ com adições de óxido de samário (Sm_2O_3). No desenvolvimento da pesquisa se destacaram os principais aspectos que particulariza cada método de síntese e as características morfológicas que este atribui ao produto obtido, e como essas propriedades inerentes de cada método influenciam na condutividade iônica. Nesta abordagem se estudou a condutividade iônica de cada sistema, com valores superiores para as amostras codopadas. Tendo em vista que

a condução iônica do eletrólito esta fortemente ligada à formação de domínios na estrutura, foi necessário no presente trabalho realizar estudos microestruturais nos sistemas para melhor entendimento da influência do codopante nas mudanças microestruturais e conseqüentemente na condutividade iônica final dos sistemas. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) permitiu realizar um estudo da presença de grupos de defeitos e nanodomínios nos eletrólitos sólidos, $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$ ajudando na interpretação dos resultados obtidos de condutividade. A proposta apresenta-se como inovadora, pois na literatura consultada não foram encontrados trabalhos experimentais envolvendo avaliação microestrutural detalhada dos eletrólitos sólidos de sistemas baseados em CeO_2 contendo como dupla dopagem os óxidos de samário e gadolínio.

1.4. Estrutura do trabalho

O presente trabalho de doutorado esta organizado da seguinte forma:

O primeiro capítulo apresenta a motivação que inspirou esta proposta de pesquisa, seguido dos objetivos traçados e da metodologia empregada e no final do capítulo esta exposto o aspecto inovador estudado.

O segundo capítulo abarca a revisão da literatura correspondente aos temas de interesse relacionados às células a combustível, aspectos do material cerâmico óxido de cério, espectroscopia de impedância, métodos químicos de obtenção de materiais e conformação de corpos de prova.

No terceiro capítulo está apresentada a descrição da metodologia empregada e da matéria prima utilizada, os procedimentos adotados para conformação de eletrólitos sólidos e os métodos e equipamentos usados nas caracterizações dos pós e dos eletrólitos sólidos conformados.

A discussão de resultados se encontra no capítulo quatro, estando exposto primeiramente as discussões correspondentes às caracterizações dos pós obtidos após os métodos de síntese por precipitação controlada e Pechini e em seguida os estudos realizados nos eletrólitos sólidos.

O capítulo cinco apresenta as conclusões da pesquisa baseadas na revisão da literatura e na discussão de resultados.

2. REVISÃO DA LITERATURA:

2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são dispositivos que apresentam a capacidade de transformar a energia química em energia elétrica e térmica pela combinação eletroquímica de um gás combustível com um oxidante (Lama, 2006). Os princípios nos quais são baseadas as células a combustível foram descobertos em 1839 pelo químico inglês William Grove, quando refletiu sobre o fato que, se a eletrolise poderia decompor a água em hidrogênio e oxigênio, então, o oposto também seria possível. A partir deste conceito, foi desenvolvido o primeiro dispositivo capaz de produzir eletricidade partindo de reações eletroquímicas, denominado bateria Gasosa. (Gusso, 2008).

O termo “célula a combustível” só foi empregado inicialmente em 1889 pelos químicos Ludwig Mond e Charles Lager, quando tentaram construir a primeira célula (Amico, 2007) empregando ar e gás de carvão industrial, sem obter muito sucesso. Em 1930 o inglês Francis Thomas Bacon desenvolveu a célula a combustível com eletrólito alcalino (Gusso, 2008). Os sistemas baseados no modelo apresentado por Bacon tiveram aplicações promissoras só em 1959 quando a NASA utilizou na prática as células a combustível nos projetos espaciais Apollo e Gemini, (Gonçalves, 2009). Após estas missões houve um incremento no aperfeiçoamento destes dispositivos, tanto em termos de custos como na vida útil.

2.1.1. Funcionamento

Atualmente as células a combustível têm diversas aplicações de alta potência, sendo utilizada em estações de energia elétrica tanto em grande escala industrial, como em sistemas menores, como telefonia móvel ou portátil (Doe, 2008). As pesquisas sobre o tema têm evoluído na otimização do projeto, melhorando as propriedades condutoras e reduzindo a temperatura de operação, com o objetivo de desenvolver materiais mais eficientes a custos reduzidos.

Existem diversos tipos de células, sendo o funcionamento basicamente o mesmo para todos os tipos, estando diferenciados pela natureza do eletrólito. A célula combustível consta de eletrodos porosos que devem apresentar condutividade eletrônica e iônica. Estes eletrodos atuam

como ânodo e como cátodo na célula, estando separados por um eletrólito, na disposição apresentada na Figura 2.1.

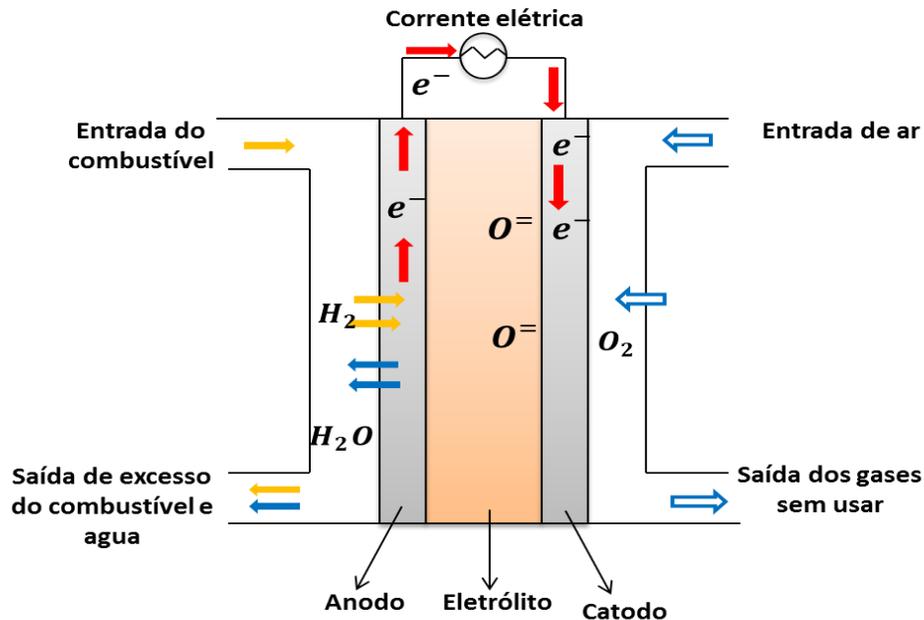


Figura 2.1. Esquema da célula combustível convencional adaptado de Florio et al. (2004).

O ânodo está em contato com o combustível, sendo responsável pela sua oxidação e o cátodo é responsável pelo processo de redução. (Pérez, 2006). O eletrólito deve ser isolante eletrônico, porém tem que possuir elevada condução iônica. Podem ser usados como combustíveis o hidrogênio, metanol, etanol ou gás natural. Quando são utilizados combustíveis de alta pureza não há produção de poluentes como resultado da reação entre o combustível e o oxigênio. (Ett G et al, 2002)

2.1.2. Tipos de células a combustível

As células a combustível estão classificadas de acordo com o tipo de eletrólito e o combustível que utilizam, sendo a temperatura de operação determinada pelo eletrólito. As células podem ser de membrana polimérica (PEMFC), alcalinas (AFC), ácido fosfórico (PAFC), carbonato fundido (MCFC) e óxidos sólidos (SOFCs). A tabela 2.1 e a figura 2.2 apresentam os principais tipos de células combustíveis e suas características:

Tabela 2.1. Características dos principais tipos de células a combustível (Pereira, 2009),
(Araujo, 2011)

Tipo de célula	Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Tolerância a impurezas	Combustível	Eficiência (HHV%)	kW
AFC	Hidróxido de potássio	50-120	Até 50 ppm CO ₂	H ₂	45-65	10 -100
PAFC	Ácido Ortofosfórico	180-210	Áte 2% de CO	Gás natural ou H ₂	40-50	11
PEMC	Polímero de ácido sulfônico flourizado	60-110	Até 10 ppm de CO	Gás natural, metanol ou H ₂	35-55	5-250
MCFC	Carbonatos de Lítio e Potássio	630-650	Totalmente tolerante ao CO	Gás natural	50-65	2
SOFC	Zircônia estabilizada com Ytria.	800-1000	Totalmente tolerante ao CO	Gás natural ou H ₂	50-65	<ul style="list-style-type: none"> • 200 Tubular • 5 – 50 Planar

A utilização da cada um dos tipos célula esta ligada com a aplicação desejada. As células do tipo PEMFC, AFC e PAFC, operam em baixas temperaturas, sendo neste tipo de células onde os íons hidroxilos são os portadores de carga no eletrólito. Para as células que operam em altas temperaturas, MCFC e SOFC, os portadores de carga são os íons carbonato e íons óxido (O²⁻), respectivamente (Pereira, 2009). As eficiências das células a combustível estão apresentadas na tabela 2.1 e as vantagens e desvantagens de cada uma serão descritas a seguir.

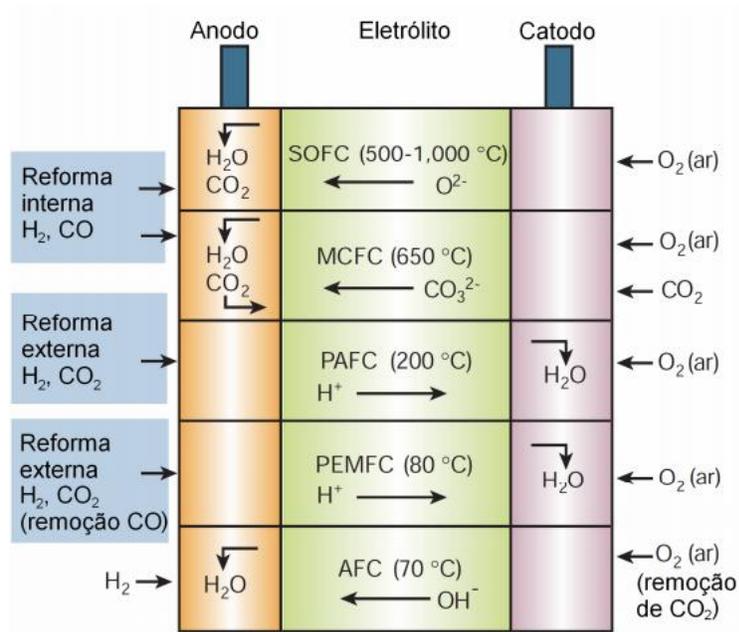


Figura 2.2. Tipos de células a combustível em função da temperatura de operação e do íon transportado (Gil, 2006).

2.1.2.1 Célula combustível de Membrana polimérica (PEMFC)

Este tipo de célula utiliza como eletrólito uma membrana polimérica de intercâmbio catiônico na qual transporta prótons. Como combustíveis emprega o hidrogênio ou oxigênio e sua característica principal é a baixa temperatura de operação. A vantagem que este tipo de células apresentam é sua simplicidade de funcionamento, exibindo uma alta densidade de potência e um arranque rápido (Cook, 2001). A desvantagem que apresenta é que não admite o uso do monóxido de carbono (CO), precisando de um catalisador ativo em baixas temperaturas, elevando os custos. Estas células também têm aplicações em missões espaciais, sendo a PEMFC a primeira membrana desenvolvida pela GE para o projeto Gemini da NASA. Neste projeto a membrana polimérica era preparada pela polimerização entre ácido fenol sulfônico e formaldeído, sendo mais tarde substituída pelo ácido poliestireno sulfônico, que garantia melhor desempenho à célula (Perles, 2008). Uma membrana desenvolvida é a Nafion®, fabricada pela E.I Dupont. Trata-se de um polímero fluorado que contém grupos sulfônicos fixados na cadeia polimérica, sendo quimicamente inerte em meios oxidantes ou redutores. A alta condutividade

que apresenta está associada ao transporte de prótons. (Wang Y, 2011), (Rikukawa e Sanui, 2000).

2.1.2.2 Célula combustível Alcalina (AFC)

A célula alcalina pode ser chamada de célula Bacon. Utiliza como eletrólito uma solução aquosa básica contendo hidróxido de potássio que conduz íons OH^- . Desde os anos 60 é utilizada no programa em missões espaciais, embora a sensibilidade ao CO restrinja sua utilização em sistemas terrestres (U.S. Department of Energy, 2004). As temperaturas de operação estão na faixa de 70 a 100 °C. Sua principal aplicação esta na utilização destas células no programa espacial Apollo, da NASA. As unidades forneciam 1,5kW, pesavam 125kg e eram alimentadas com H_2 e O_2 criogênicos. Funcionaram durante 18 missões sem nenhum incidente (O'Hayre et al., 2006, p. 241). As principais vantagens destas células são que permitem o uso de uma grande variedade de eletrocatalisadores, operam em baixas temperaturas e apresentam alta eficiência ao redor de 65%. (Booth, 1993).

2.1.2.3 Célula combustível de Ácido fosfórico (PAFC)

O eletrólito utilizado é o ácido fosfórico líquido embebido numa matriz porosa, o ácido fosfórico oferece algumas vantagens como a sua excelente estabilidade térmica, química e eletroquímica; e a baixa volatilidade para temperaturas superiores a 150 °C (Maruyama, 2002). Este tipo de célula apresenta como vantagem a tolerância ao dióxido de carbono (CO_2), além de obter eficiências entre 40% e 50%, no entanto com o reaproveitamento do calor se alcançam eficiências superiores a 80% (Wolk, 1990). As desvantagens que apresenta são o problema de corrosão interna e a utilização de platina como catalisador, elevando de esse modo os custos de fabricação (U.S. Department of Energy, 2004).

2.1.2.4 Célula combustível de Carbonato fundido (MCFC)

Nestes tipos de células é utilizado o níquel como ânodo, e o óxido de níquel com incrustações de lítio como cátodo. O eletrólito utilizado é composto de uma solução líquida, seja ela de carbonato de lítio, sódio ou potássio (Maruyama, 2002). As vantagens que apresentam são a possibilidade de utilizar combustíveis baratos e obter eficiências adequadas, podendo utilizar o hidrogênio, monóxido de carbono, gás natural, propano, gás de aterro sanitário, diesel marinho e produtos simulados da gaseificação do carvão. A desvantagem que apresentam são as altas temperaturas de operação causando aumento na corrosão (Wolk, 1999), (U.S. Department of Energy, 2004).

2.1.2.5 Célula combustível de Óxidos sólidos (SOFCs)

A célula a combustível de óxido sólido é outro tipo de célula promissora, sendo utilizada em produção de energia em grande escala. Possui altos níveis de rendimento, próximos a 60%, podendo utilizar combustíveis de pureza inferior, tais como o hidrogênio ou hidrocarbonetos pesados. (Araujo, 2011)

Com este sistema é possível alcançar elevados valores de potência, ao redor de 100kw utilizando uma disposição tubular do dispositivo, sem apresentar degradação, com uma vida útil de aproximadamente 50.000h (Badwal, 2001). Existem diversas programas de pesquisa no mercado desenvolvendo desenhos de protótipos de SOFCs tais como, (*Framework 6*), (European Hydrogen and Fuel Cell projects, 2004); EEUU (*Solid State Energy Conversión Alliance – SECA-*) (Surdoval,2001) e Japão (*New Energy and Industrial Technology Development Organization –NEDO*), (NEDO, 2016) com o objetivo de reduzir custos de produção e de ampliar as aplicações no setor de transporte.

A célula a combustível de óxido sólido (SOFC) é composta por dois eletrodos porosos (ânodo e cátodo), que tem a função de permitir a passagem do gás até a interface eletrodo – eletrólito e vice-versa, separados pelo eletrólito cerâmico (Nascimento e Mohallem, 2009). O eletrólito favorece o transporte dos íons óxido entre os eletrodos, como apresentado na figura 2.3. É importante ressaltar que as reações importantes ocorrem nas interfaces dos eletrodos com o eletrólito.

O funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido inicia-se quando o hidrogênio é alimentado no ânodo sofrendo uma reação de oxidação, dividindo-se em cátions de hidrogênio e elétrons (Gonzalez, 2013):



Os elétrons produzidos são conduzidos para o circuito externo gerando corrente elétrica até chegar ao cátodo para participar do processo de redução do oxigênio:



Os íons liberados O^{2-} são transportados através do eletrólito mediante saltos sucessivos, de um sitio vazio a outro, até chegar ao ânodo, onde ocorre a reação de oxidação ao juntar-se com o combustível (hidrogênio), produzindo elétrons que são conduzidos para o circuito externo gerando corrente elétrica na célula e uma molécula de água:

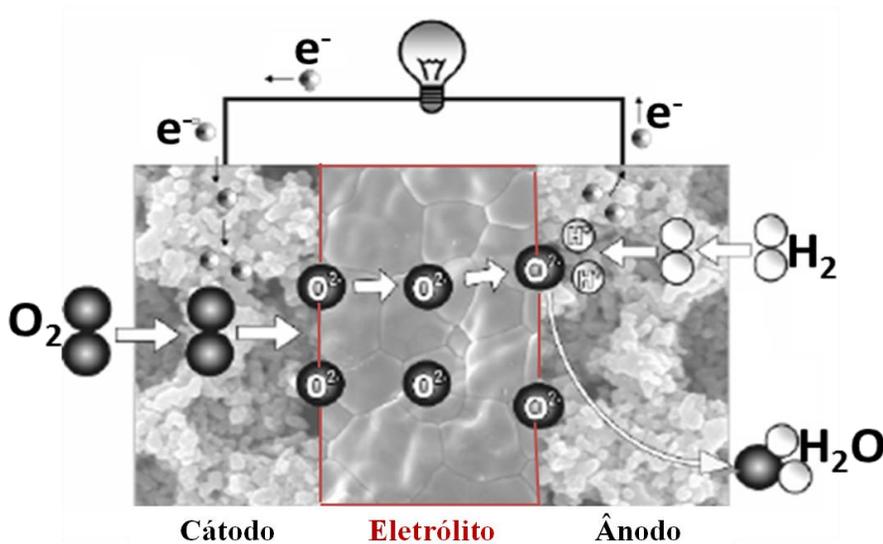
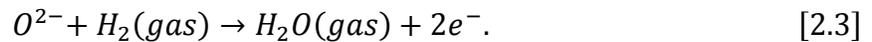


Figura 2.3. Esquema de funcionamento de uma célula combustível de óxido sólido (SOFC).

Adaptado de Souza (2010)

As vantagens que as SOFCs apresentam, quando comparadas com outras células são a capacidade de unir-se entre si, seja em forma planar ou tubular para gerar valores maiores de potência e intensidade de corrente, de acordo com o requisito da aplicação. Este tipo de células são destacadas porque apresentam altos valores de eficiência, atingindo valores superiores a 60% (Araujo, 2011) têm amplo tempo de vida útil e apresentam boa flexibilidade de combustíveis.

2.1.2.5.1 Eletrólitos sólidos das SOFCs

Os materiais utilizados na fabricação destes eletrólitos são os cerâmicos com estrutura tipo fluorita. Atualmente existem células fabricadas com eletrólitos sólidos de óxido de zircônia contendo aditivos, alcançando temperaturas de operação de 800 a e 1000°C (Ormerod, 2003), (Florio et al, 2004). Todavia, as altas temperaturas de operação dificultam a construção e encarece a tecnologia da célula, razão pela qual existe grande interesse no desenvolvimento de cerâmicas condutoras iônicas a temperaturas mais moderadas, sendo o oxido de cério contendo aditivos uma atraente alternativa devido que estes eletrólitos operam com valores semelhantes aos da zircônia estabilizada com ítria, no entanto, com temperaturas de operação aproximadamente de 200°C a menos (Yahiro et al., 1988), mantendo de esse modo a eficiência destas células a combustível.

Os materiais cerâmicos utilizados na fabricação de eletrólitos sólidos para células combustíveis ou sensores de oxigênio devem apresentar propriedades essenciais, sendo estas dependentes das considerações eletroquímicas e da temperatura de operação. (Singhal e Kendall, 2003). Os requisitos principais nestes materiais são:

- Alta condutividade iônica (maior que $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ a na temperatura de operação);
- Ter estabilidade da fase numa faixa de temperaturas determinadas;
- Ser obtido em baixa espessura para minimizar a resistência iônica;
- Resistir aos choques térmicos;
- Apresentar boa densificação (maior que o 92% da densidade teórica), visando impedir a passagem dos gases pelos poros;
- Economicamente processável.

Os óxidos sólidos com estrutura fluorita se destacam para este tipo de aplicação pelas propriedades condutoras que apresentam quando contém aditivos. Sistemas baseados em ThO_2 , CeO_2 e ZrO_2 apresentam propriedades adequadas. Estrutura do tipo fluorita destacam-se pela tolerância que apresentam para suportar uma desordem atômica, seja gerada pela adição de outros cátions ou pelas reações de redução ou oxidação.

Os óxidos com estrutura tipo fluorita tem a capacidade de conduzir íons de oxigênio. Sua estrutura consiste numa rede cúbica simples de oxigênio com estruturas cúbicas centradas na célula alternadamente, e com oito cátions dispostos na forma apresentada na figura 2.4.

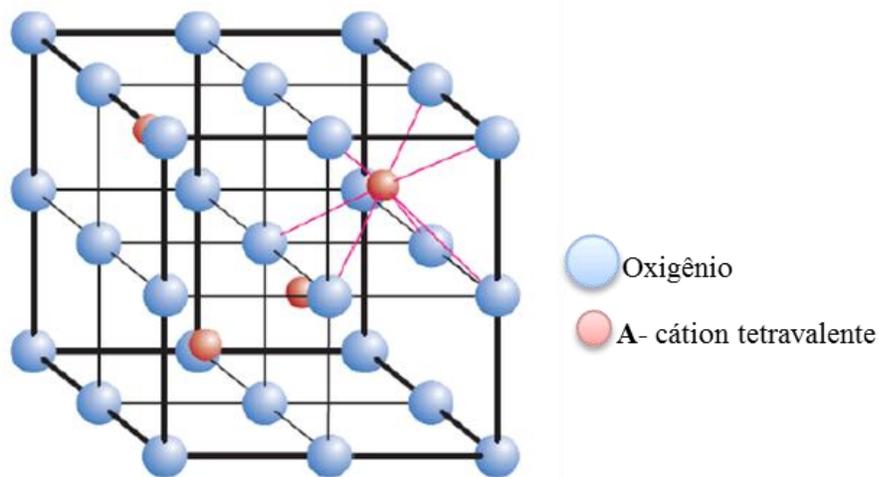


Figura 2.4. Estrutura tipo fluorita (Skinner, 2003)

A forma geral do óxido tipo fluorita é AO_2 , sendo A o cátion tetravalente, como por exemplo, o ThO_2 , UO_2 , e CeO_2 . O ZrO_2 só alcança a formação da estrutura fluorita a elevadas temperaturas ou pela adição de óxidos dopantes para substituir parcialmente o cátion Zr^{+4} por outro cátion maior.

2.2. O ELEMENTO: CÉRIO

O cério é considerado como o elemento mais abundante dos membros das terras raras, ocupando o 0,0046% da crosta terrestre. Tem dois estados de valência, o Ce^{4+} denominado cérico e o Ce^{3+} , denominado ceroso. O íon cérico é um poderoso agente oxidante, mas quando associado com o oxigênio, um agente ligante fortemente coordenado, ele é completamente

estabilizado tornando-se óxido de cério, (também denominado como céria), sendo sua forma mais comum CeO_2 .

2.2.1 O sesquióxido Ce_2O_3

A oxidação de CeO_2 para Ce_2O_3 está ligado à geração de vacâncias de oxigênio; existem trabalhos que mostram que o Ce está no estado trivalente em Ce_2O_3 . Apresenta estrutura cristalina hexagonal com grupo espacial ($P3m1$) e sua célula unitária esta composta por dois átomos de cério e três de oxigênio por célula unitária, com uma razão c/a igual a 1,5516. O óxido ceroso é empregado na fabricação de tubos de escapamento dos veículos, como convertedor catalítico, entre outros. (Skorodumova et al, 2001).

2.2.2. O óxido de cério

O dióxido de cério (CeO_2) é mais estável na atmosfera ambiente, tem estrutura cúbica do tipo fluorita (CaF_2), grupo espacial $Fm3m$, tendo na sua célula unitária quatro Ce^{+4} e oito O^{-2} . A redução dos íons de Ce^{+4} a Ce^{+3} é dada em baixas pressões de oxigênio e ou em altas temperaturas, fazendo com que neste processo a céria experimente uma expansão volumétrica, causando assim uma instabilidade mecânica produzida pela diferença dos raios iônicos dos íons Ce^{+4} (0,097nm) e Ce^{+3} (0,1140nm). O óxido de cério tem diversas aplicações, sendo amplamente pesquisado para aplicações de eletrólito sólido de células a combustíveis, catalisadores de gases de exaustão para automóveis, bloqueadores de U.V, entre outros. (Godinho,2007).

2.2.2.1. Formação de defeitos cristalinos

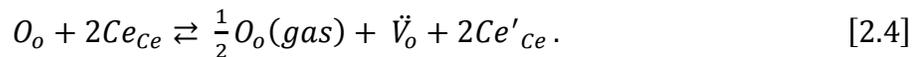
A condução de íons de oxigênio em materiais cerâmicos é dada por sucessivos saltos dos íons oxigênio em posições vacantes na estrutura cristalina, sendo um parâmetro de muita importância a existência de uma alta concentração de vacâncias de oxigênio. As vacâncias de oxigênio podem ser intrínsecas (próprias do material) ou extrínsecas, (causadas pela introdução de outro cátion).

A condução em condutores intrínsecos ocorre mediante agitação térmica, ou seja, em baixas temperaturas as vacâncias de oxigênio se encontram ordenadas na estrutura cristalina, porém, em altas temperaturas as vacâncias adquirem mobilidade suficiente para passar para um

estado desordenado na sub-rede aniônica. Esta transição se dá por meio de uma transformação de fase, sendo que a fase de alta temperatura e alta condutividade apresenta melhor simetria cristalina. Dessa forma, as aplicações de um condutor intrínseco estão primariamente relacionadas com a temperatura de transição de fase. (Muccillo, 2008). No entanto nos materiais extrínsecos as vacâncias de oxigênio são causadas por meio da substituição parcial de um cátion da matriz por um outro de valência menor.

O material de interesse no presente trabalho é o óxido de cério, pois este material pode apresentar defeitos intrínsecos e extrínsecos. A formação de defeitos intrínsecos é causada mediante agitação térmica ou pela exposição a atmosferas redutoras. Os defeitos extrínsecos são formados pela adição de impurezas ou pela introdução de dopantes aliovalentes na rede cristalina. (Ferreira, 2011).

Os defeitos intrínsecos causados por agitação térmica não provocam alterações consideráveis na estequiometria do óxido de cério, no entanto, em atmosferas redutoras é formada uma grande quantidade de defeitos, pois a céria perde átomos de oxigênio para o ambiente, formando vacâncias na rede cristalina e induzindo a redução do estado de oxidação do cério de Ce^{4+} para Ce^{3+} para que a neutralidade elétrica da rede seja mantida. (Ferreira, 2011). A equação de equilíbrio que descreve a redução do cério é representada mediante a notação de Kroger e Vink:



onde O_o e Ce_{Ce} representam os íons oxigênio e cério em suas respectivas posições, \check{V}_o refere-se a vacância criada no sítio do oxigênio e Ce'_{Ce} representa o cátion Ce^{3+} na posição do Ce^{4+} . (Ferreira, 2011).

Os defeitos extrínsecos formados no óxido de cério são causados pela introdução de íons de terras raras Re^{3+} na rede cristalina, provocando assim a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura para que o desequilíbrio de cargas seja compensado, estando de acordo com a notação de Kroger e Vink:



onde, Re'_{Ce} representa o íon Re^{3+} no lugar do íon Ce^{4+} , O'_o representa o íon oxigênio em sua posição normal da rede cristalina, e \check{V}_o é a vacância de oxigênio duplamente ionizada.

Particularmente, a formação de vacâncias por substituição parcial com óxido de gadolínio é apresentada pela seguinte reação:



A figura 2.5 apresenta a estrutura cristalina da solução sólida baseada em óxido de cério. Os círculos laranja representam os íons dopantes (Gd^{3+}), e os círculos verdes representam os cátions da matriz hospedeira (Ce^{4+}), ocupando o centro de oito pequenos cubos, alternadamente. Os círculos de cor branca representam os íons de oxigênio O^{2-} e o cubo representa o vazio gerado pela substituição dos cátions. (Inaba e Tagawa, 1996). Os aditivos mais utilizados no óxido de céria são os óxidos de terras raras e terras alcalinas. Os dopantes que contenham íons com raios um pouco maior que os Ce^{4+} vão produzir menor modificação dos parâmetros de rede da CeO_2 , causando assim, uma melhor condutividade iônica.

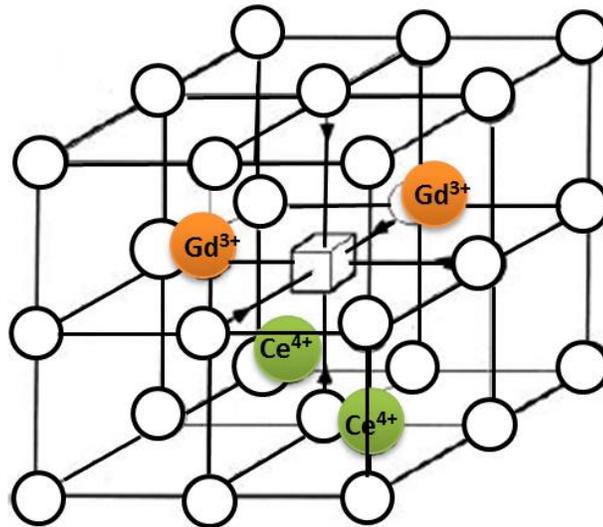


Figura 2.5. Representação da estrutura cristalina cúbica fluorita da solução sólida de céria dopada com gadolínia. (Adaptado de Ayres, 2001).

2.2.2.2 Condutividade do óxido de cério

O óxido de cério expõe condutividade eletrônica e condutividade iônica juntamente, sendo denominado como condutor misto, embora as propriedades condutoras deste material dependam da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. (Ferreira, 2011).

2.2.2.3 Condutividade eletrônica:

O óxido de cério pode apresentar condutividade eletrônica do *tipo n* (σ_{en}) ou do *tipo p* (σ_{ep}), dependendo das pressões parciais nas quais seja submetido. A condutividade eletrônica *tipo n* está presente em baixas pressões de oxigênio, sendo associada à mobilidade termicamente ativada do pequeno polaron formado pela associação entre o íon $Ce'ce$ e a distorção na rede cristalina provocada por sua carga efetiva negativa (Mogensen et al, 2000) A equação 2.7 descreve a variação da condutividade eletrônica em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio.

$$\sigma_{en} = \frac{\sigma_{oen}}{T} P_{O_2}^{-1/4} \exp\left(-\frac{E_{e0}}{KT}\right), \quad [2.7]$$

onde σ_{oen} é um fator pre-exponencial, E_{e0} é energia de ativação necessária para a movimentação do pequeno polaron. O expoente $-1/4$ é válido para soluções sólidas nas quais a dopagem é o principal mecanismo de formação de vacância.

A condutividade eletrônica da céria pura *tipo p* se apresenta em atmosferas com elevada pressão de oxigênio. Esta condutividade ocorre devido a vacâncias induzidas por impurezas de menor valência presentes nas amostras. A equação 2.8 descreve a formação dos buracos de elétrons responsáveis pela condutividade do *tipo p*. (Ferreira, 2011).



2.2.2.4 Condutividade Iônica:

A condutividade iônica do óxido de cério puro é muito menor que sua condutividade eletrônica (Mogensen, et al, 2000). Em altas temperaturas a condução deste material predominante é dada pela mobilidade do íon O^{2-} por médio de sucessivos saltos para o sítio vacante próximo deixando vacante o sítio no qual se encontrava.

Para melhorar a condutividade iônica na céria a temperaturas intermediárias é necessário fazer adições de óxidos estabilizantes para provocar um aumento na concentração de vacâncias na estrutura, tornando a condutividade iônica superior à condutividade eletrônica. É muito importante que os cátions dos óxidos dopantes não modifiquem significativamente a estrutura, mantendo assim sua estabilidade no máximo possível. A condutividade iônica da céria dopada depende de fatores microestruturais, tais como composição, impurezas, presença de segundas fases, tamanho de grão, entre outros (Ferreira, 2011). A seguinte equação descreve a relação entre a condutividade iônica e a temperatura:

$$\sigma_i = \frac{\sigma_{oi}}{T} \exp\left(-\frac{E_{i0}}{KT}\right), \quad [2.9]$$

onde σ_{oi} é um fator pré-exponencial relacionado à concentração de vacâncias, E_{i0} é a energia de ativação do processo de condução, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin.

2.2.2.5 Condutividade total

A condutividade elétrica total deste tipo de materiais é a somatória das conduções eletrônicas e a iônica, sendo dada pela seguinte expressão:

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma'_{en} P_{O_2}^{-1/4} + \sigma'_{ep} P_{O_2}^{1/4}. \quad [2.10]$$

sendo σ_i a condutividade iônica, σ_{en} a condutividade eletrônica em baixas pressões parciais de oxigênio, e σ_{ep} a condutividade eletrônica tipo n em altas pressões parciais de pO_2 .

A condutividade total estará mais influenciada pela condutividade iônica ou eletrônica dependendo das condições de pressão parcial de oxigênio, de temperatura, e do tipo e teor de dopantes. (Ferreira, 2011). A figura 2.6 representa a condutividade de CeO_2 dependente das pressões parciais de oxigênio, sendo observada que em pressões parciais intermediárias a condutividade total é predominante iônica, embora, em altas e em baixas pressões parciais a condutividade total é fortemente influenciada pela condutividade elétrica.

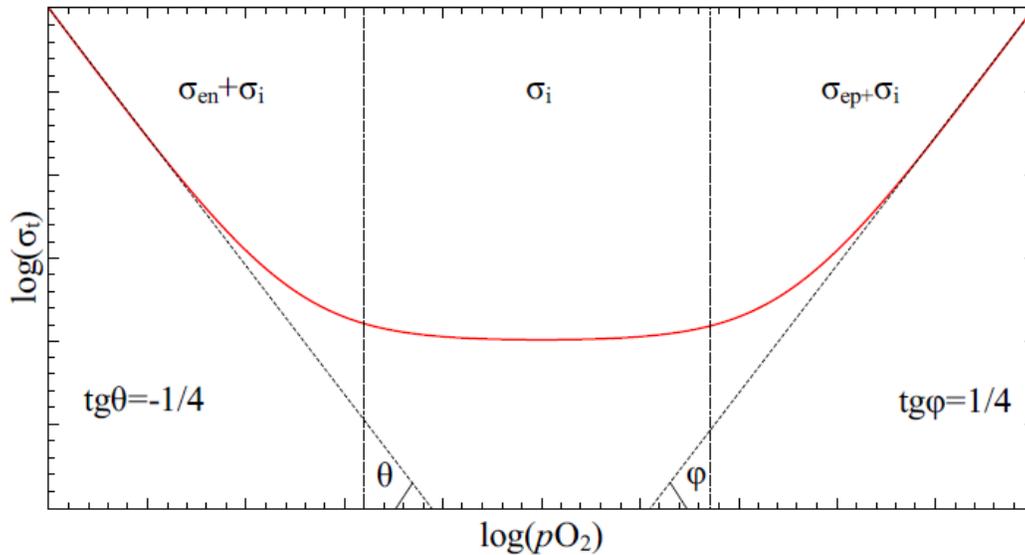


Figura 2.6. Representação da condutividade da CeO_2 em função com as pressões parciais de oxigênio. (Ferreira, 2011).

2.3. RELAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO ÓXIDO DE CÉRIO COM O RAIÃO IÔNICO DOS ADITIVOS:

Como foi apresentado anteriormente, sabe-se que o óxido de cério puro é condutor misto, estando predominante a condutividade eletrônica sobre a condutividade iônica devido à baixa concentração das vacâncias, sendo necessária a incorporação de óxidos estabilizadores para favorecer a condução de íons. Os óxidos utilizados como dopantes devem ter valência menor (M^{x-1}) que a do íon a ser substituído (Ce^{4+}) e apresentar raio iônico próximo (15% do íon substituído). O cátion substituinte com raio iônico ótimo dever apresentar entalpia de associação

mínima com a vacância de oxigênio, para produzir menor modificação na estrutura cristalina e consequentemente tornar-se um dopante ideal. (Souza, 2012)

Os detalhes na escolha do dopante são de suma importância já que a introdução de cátions diferentes na estrutura original da céria para propiciar a criação de vacâncias poderia causar distorções significativas na rede cristalina e consequentemente causar à redução do óxido de cério. A formação de defeitos na estrutura com a introdução de outro cátion pode favorecer as ligações das vacâncias formadas com os cátions dopantes, impedindo a livre condução destas vacâncias de oxigênio. O trabalho de Kilner (2006) considera que a energia de ligação do cátion dopante com a vacância de oxigênio formada vai depender da escolha do dopante, pois uma energia de ligação mínima é dada quando a diferença dos raios iônicos (raio iônico cátion dopante /raio iônico Ce^{+4}) é próxima de 1. O dopante ideal para obter condutividade iônica máxima do óxido de cério ainda está em discussão na literatura e pode variar de acordo com os autores, com os métodos de obtenção, e com o teor das adições (Kharton e Marques, 2002). A figura 2.7 mostra a variação da condutividade iônica do óxido de cério contendo diferentes óxidos de terras raras como aditivos (Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Nd_2O_3 , La_2O_3). É possível observar que a condutividade iônica aumenta com o raio iônico, mas diminui a partir de um raio maior que 0,109nm, gerando condutividade elevada nas amostras que continham óxido de samário, seguidas daquelas contendo gadolínio.

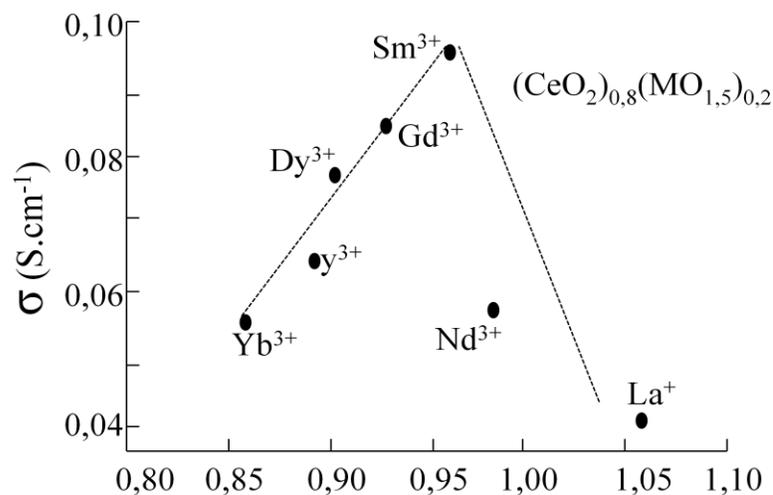


Figura 2.7. Variação da condutividade iônica em função do raio do dopante, para composição $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{MO}_{1,5})_{0,2}$ medidas a 800 °C. (Eguchi, 1992).

2.4 ESTADO DE ARTE: ÓXIDOS COMUMENTE UTILIZADOS COMO ESTABILIZANTES DA CÉRIA

Lapa et al (2010) obteve os sistemas de céria dopados com composições $Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{1,9}$ e $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ usando como metodo de sinteses o Pechini modificado. Os corpos de prova foram sinterizados usando o metodo de duas etapas, variando a temperatura do pico máximo na faixa de 1250-1450°C e também foram sinterizados pelo método tradicional a 1500°C durante duas horas. Os sistemas de $Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{1,9}$ apresentaram valores de densidades maiores (>92%) nas amostras sinterizadas a 1400 e 1450°C, e as amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ apresentarem densidade elevada (>92%) quando tratadas a temperaturas maiores que 1300°C.

No trabalho de Souza (2010) amostras de $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-(x/2)}$ com $x=0,1; 0,2; 0,3$, foram sintetizadas pelo metodo de Pechini. Após o processo de compactacao dos pós, os corpos de prova foram sinterizados pelo metodo tradicional a 1400°C (2h) e pelo método denominado de duas etapas, sendo o primeiro patamar em 1400°C (5min) e o segundo em 1120°C (12h), alcançando densidades maiores que o 94%, não sendo muito relevante o método de sinterização. O tamanho médio de grão foi significativamente reduzido para as amostras sinterizadas pelo método de duas etapas.

Fu e Chen (2010), utilizando o método de coprecipitação, sintetizaram os sistemas $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-(1/2)x}$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25$) obtendo corpos de prova com densidade próxima ao 95% da teórica após o processo de sinterização. A amostra $Ce_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ apresentou melhor condutividade iônica, sendo $\sigma_{800^\circ C} = 4,615 \cdot 10^{-2} S/cm$ e $E_a = 0,8 eV$.

Fu et al (2010) doparam o óxido de céria pelo método de coprecipitação com óxidos de terras raras, $Ce_{0,8}M_{0,2}O_{2-d}$ ($M=Y; Gd; Sm; Nd; La$), obtendo densidades maiores que o 92%. Os resultados de impedância complexa apresentaram condutividade maior para a amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-d}$, com $\sigma_{800^\circ C} = 6,54 \cdot 10^{-2} S/cm$ e $E_a = 0,7443 eV$.

Para analisar a influência dos métodos de síntese, coprecipitação, estado sólido, hidrotermal e combustão, Gihyun et al (2013) sintetizaram sistemas de $Re_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-d}$ e $Re_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-d}$, onde $Re = Gd, Sm$ e Nd . Após o processo de obtenção os corpos de prova foram

sinterizadas a 1650°C durante 10 horas, obtendo-se alta densidade e maior condutividade iônica na amostra $\text{Nd}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-d}$ obtida pelo método de combustão.

Acharya et al (2014) obtiveram os sistemas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}/\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ para ($x = 0,05$ até $0,30$) pelo método de coprecipitação, e posteriormente foram calcinados a 400°C durante três horas. Os corpos de prova foram conformados mediante prensagem uniaxial a 250MPa e sinterizados por micro-ondas usando condições otimizadas de sinterização (1050°C de aquecimento durante 1 hora). As curvas de Arrhenius apresentaram melhorias na condutividade das amostras dopadas, estando predominantes as percentagens de 20%, sendo $\sigma_{550^\circ\text{C}}=5,5\times 10^{-2}$ S/cm para a $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$ e $\sigma_{550^\circ\text{C}}=7,1\times 10^{-2}$ S/cm para $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$.

2.4.1 Dupla dopagem do óxido de cério

Como foi abordado no item 2.2.3 deste capítulo, os eletrólitos sólidos baseados em óxido de cério apresentam problemas de operação em atmosferas de baixas pressões de oxigênio, devido à redução do cátion Ce^{4+} para Ce^{3+} , causando assim, expansão da estrutura cristalina, e diminuição da condutividade destas cerâmicas. Com o interesse de diminuir os efeitos dessa desvantagem, alguns trabalhos sugerem a adição de óxidos co-dopantes para aumentar a estabilidade estrutural do eletrólito. Os pesquisadores especulam que se a estrutura do eletrólito for previamente expandida, uma futura expansão do volume fica inibida, suprimindo-se a redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} (Mori e Yamamura, 1998). Outros trabalhos apresentam a adição de outros óxidos na estrutura da céria dopada com o objetivo de ajudar na sinterização, aumentar o domínio eletrolítico, auxiliar na remoção das impurezas dos contornos do grão e minimizar os efeitos das zonas de carga espacial na condutividade dos contornos de grão. (Freitas, 2013)

Maricle et al (1991) estudaram a dupla dopagem do óxido de céria com Gd e Pr, obtendo sistemas $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,198}\text{Pr}_{0,01}\text{O}_{2-d}$ pelo método de coprecipitação e utilizando temperaturas de sinterização entre 1300°C e 1525°C. Os resultados da condutividade total em função da pressão parcial de oxigênio colocaram em evidência a efetividade da codopagem com praseodímio, obtendo condutividades maiores nas amostras que apresentaram esta codopagem.

Tadokoro e Mucillo (2001) estudaram a influência da dupla dopagem na microestrutura e na condutividade elétrica do óxido de cério. Para o processo de sintetização foram utilizados os métodos de precipitação controlada e sol gel inorgânica. As amostras obtidas foram $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Pr_xO_{2-\delta}$, $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Tb_xO_{2-\delta}$ ($x=0; 0,02$ e $0,06$) e $Ce_{1-x}(Y_{0,5}Dy_{0,5})_xO_{2-\delta}$, ($x = 0,000; 0,030; 0,045; 0,065; 0,080$ e $0,150$), sinterizadas a $1450^\circ C$ durante 4 h, obtendo-se densidades superiores a 91% da teórica. Os métodos de síntese utilizados neste trabalho não influenciaram na condutividade dos sistemas céria-ítrio, porém, a pureza do reagente de céria influencia na condutividade intergranular. A codopagem promove o aumento na densificação e diminuição do tamanho médio de grãos.

Ferreira et al. (2010) obteve sistemas $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}La_xO_{1,9}$ com $x=0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ pelo método de combustão com glicina, produzindo pós nanoparticulados pouco aglomerados. Após o processo de sinterização a $1500^\circ C$ por 5 horas foram analisadas as densidades das amostras, obtendo-se valores superiores a 90%. Os resultados de impedância complexa das amostras codopadas colocaram em evidência a diminuição da resistividade intragranular. Todavia observou-se um aumento na resistividade intergranular.

Freitas (2013), analisou a incorporação de um segundo aditivo na estrutura de céria-20% mol de gadolína, utilizando como codopagem o SrO, TiO_2 e $SrTiO_3$. As amostras foram preparadas por reação em estado sólido. O TiO_2 foi adicionado com o intuito de melhorar a densidade e reduzir as temperaturas de sinterização. O SrO foi adicionado na estrutura da céria-gadolína na tentativa de melhorar a formação de vacâncias aniônicas. Os resultados evidenciaram um aumento na densificação das amostras que continham adição de TiO_2 . As amostras com SrO não apresentaram bons resultados e as amostras contendo $SrTiO_3$ não sofreram alterações. Analisando espectroscopia de impedância complexa foi observada uma diminuição na condutividade iônica dos grãos com adição de SrO, embora as adições de TiO_2 e $SrTiO_3$ não tenham causado mudanças na condutividade iônica dos grãos.

2.4.2. Óxido de cério duplamente dopado com o óxido de gadolínio e óxido de samário

Algumas pesquisas reportam a utilização de óxido de samário como segundo aditivo da ceria contendo óxido de gadolínio com o objetivo de aperfeiçoar sua condução iônica. Kim et al.

(2000) realizaram a codopagem pelo método Pechini, sendo 1, 3 ou 5% as percentagens de Sm_2O_3 , mantendo a concentração total de dopante de 20%, o processo de sinterização foi de 1400°C durante 2 horas. As densidades alcançadas foram superiores ao 97% da teórica. Observou-se que a melhor condutividade é obtida com a codopagem de 3%..

Wang et al. (2005), obtiveram os sistemas baseados em céria, $(\text{Ce}_{1-a}\text{Gd}_a\text{Sm}_y\text{O}_{2-0,5a})$, $a=0,15$ o $0,2$; y $0 \leq y \leq a$), utilizando o método de citratos. Os corpos de prova foram calcinados a 1.773 K durante 14 h. As densidades encontradas estão ao redor de 90% da densidade teórica, apresentando maior condutividade iônica total, nas amostras dopadas com 15% de Gd e codopadas com $0,05 \leq y \leq 0,1$ Sm_2O_3 ($\text{Ce}_{0,85}\text{Gd}_{0,15-y}\text{Sm}_y\text{O}_{1,92}$).

Fu (2008), empregou o método de combustão induzido por micro-ondas para obter os sistemas $\text{Ce}_{0,8}(\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x)\text{O}_{1,90}$. As amostras foram sinterizadas a 1450°C durante 3 horas, produzindo densidades de até 95%. A amostra que apresentou comportamento elétrico máximo foi a $\text{Ce}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}\text{O}_{1,90}$, atingindo valores de condutividade igual $0,051$ S/cm a 850°C .

Dikmen et al. (2010) utilizaram a síntese hidrotermal para obter amostras $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{M}_x\text{O}_{2-d}$ (M: Bi, $x = 0,00$ e $0,1$, e M: Sm, La, e Nd, $x = 0,02$). Os compactados foram sinterizados a 1300°C e 1400°C durante cinco horas, obtendo densidades 95-97% da teórica. Os resultados apontaram que a codopagem com os óxidos M_2O_3 favoreceu a condutividade na céria. O óxido de samário foi a codopagem mais favorável ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{M}_{0,02}\text{O}_{2-d}$). Para as amostras de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-d}$ a codopagem de 0,1 favoreceu melhor condutividade da céria

Araujo e Souza (2013) obteve sistemas $\text{Ce}_{1-a}\text{Gd}_a\text{Sm}_y\text{O}_{2-0,5a}$, sendo $a=0,15$ a $0,2$; y $0 \leq y \leq a$ pela mistura dos óxidos partindo de óxido de cério dopado com 10% de Gd comercial (GDC-20), e o óxido de samário, 99.9%. As temperaturas de sinterização usadas foram de 1400 , 1450 e 1500°C com patamares de 2, 10 e 20 horas, obtendo-se densidades superiores ao 93%. A impedância complexa permitiu observar que as amostras sinterizadas a 1400°C (10h), 1450°C (2h) e (10h) e 1500°C (2h) apresentaram máximos nas condutividades com teores de Samária entre 0,5 e 1% embora, as amostras sinterizadas a 1400°C (20h), 1450°C (20h), 1500°C (20h) apresentassem pontos mínimos com teores de Samária entre 0,5 e 1%.

Cioatera et al. (2012), obtiveram eletrólitos sólidos $Ce_{0,85}Gd_{0,05}Sm_{0,10}O_{2-\delta}$, pelos métodos de Pechini clássico e modificado, sendo empregadas adições de triton X-100 para melhorar a densificação dos corpos de prova. Os ensaios de dilatométrica colocaram em evidência que as amostras que apresentavam adições de triton X-100 (CGSTr) tinham temperaturas menores de sinterização quando comparadas com as amostras de CGS, sendo utilizada uma baixa temperatura de sinterização de 1200 °C por 5h. Consequentemente as amostras CGSTr apresentaram melhor comportamento elétrico.

2.4.3. Estudos microestruturais de sistemas baseados em céria

Ye et al, (2008) sintetizaram eletrólitos sólidos de composição $(Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2})$, $x=0,1; 0,2; 0,3$) usando o método de co-precipitação de carbonato de amônio. As microestruturas das amostras sinterizadas foram estudadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), apresentando nanodomínios nos sistemas $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,95}$, e $Ce_{0,7}Gd_{0,3}O_{1,95}$, sendo mais evidentes na amostra $Ce_{0,7}Gd_{0,3}O_{1,95}$. Concluiu-se neste estudo que a densidade e o tamanho dos domínios são dependentes das percentagens de dopante. O estudo feito na estrutura dos domínios propõe que estes são compostos por agrupamentos de defeitos combinados com cadeias de vacância de oxigênio. A distorção da rede observada no interior dos domínios indica que a estrutura do domínio se desvia ligeiramente da estrutura cúbica ideal, tendo uma estrutura relacionada ao tipo C, ou seja, uma estrutura cúbica cuja constante de rede é cerca de duas vezes a da matriz fluorita.

Ye et al. (2011) estudaram a evolução microestrutural de sistemas CeO_2 com o aumento de dopante Gd_2O_3 (10 para 80%), observando nos espectros de difração de raios X a presença de picos adicionais aos da CeO_2 nos sistemas dopados com mais de 40%, sendo mais evidentes com o aumento de dopagem. Aqueles picos adicionais correspondem à formação de precipitados com estrutura de tipo C (grupo espacial $Ia3N$). Mediante HRTEM, observaram que a amostra $Ce_{0,9}Gd_{0,10}O_{1,95}$ apresenta pequenas regiões de defeitos, embora, nas amostras com maior concentração de dopagem $x= 0,2$ e $0,3$, seja detectada a presença de domínios nanométricos. Além dos domínios, distâncias interplanares de 0,76nm são evidenciadas ocasionalmente na amostra $Ce_{0,9}Gd_{0,3}O_{1,95}$. Para percentagens maiores de dopante essas distâncias tornam-se uma característica dominante. Comparando esses resultados com os observados em XRD acredita-se

que esta característica é correspondente à formação de precipitados tipo C. Os autores concluíram que com o aumento de aditivo, a microestrutura do CeO_2 muda de cúbica do tipo fluorita para uma estrutura tipo C, aumentando assim o nível de ordenação das heterogeneidades microestruturais, incluindo a ordenação de cátions agregados e vacâncias de oxigênio.

No trabalho de Rong et al. (2011), são estudados as formações de regiões de defeitos em sistemas de CeO_2 codopados usando simulação computacional e difração de elétrons em área selecionada (SAED). As simulações computacionais mostraram que o crescimento das grandes zonas compostas por agrupamentos de defeitos poderia estar restringido pela codopagem, podendo suprimir o desenvolvimento de nanodomínios e a ordenação local de vacâncias de oxigênio neles. Os padrões de difração SAED evidenciaram pontos extras e manchas difusas para as amostras de céria dopada com um só componente de terras raras (Sm; Gd; Y). No entanto para as amostras codopadas (Gd-Sm; Y-Sm; Gd-Y), aqueles pontos adicionais não estão presentes nos padrões SAED. Para estes casos de codopagem, observa-se a presença de manchas difusas, sugerindo que a ordem local de vacâncias de oxigênio pode ser restringida pelo efeito codopante e, por conseguinte, os domínios preferem permanecer num estado embrionário e mais desordenado num sistema de céria codopada. Conclui-se que a influência da codopagem na homogeneidade de microestrutura pode contribuir para uma condutividade melhorada em sistemas de céria co-dopada.

Mori e Drennan (2013) usaram o método químico da co-precipitação a quente com carbonato de amônio para obter eletrólitos sólidos $\text{Y}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$. Analisando os padrões de difração de área selecionada SAED, observaram a presença de reflexões extras e manchas difusas, sugerindo que os eletrólitos apresentam uma pequena quantidade de composição diferente ou estrutura diferente coexistente na fase matriz. Estas estruturas heterogêneas são denominadas nanodomínios. Estes resultados são acompanhados com as imagens obtidas por HRTEM, porque expõem a presença de regiões heterogêneas (nanodomínios), sendo predominantes em amostras com altas percentagens de dopantes. Para estudar os efeitos dos processamentos na homogeneidade da estrutura utilizaram o método de sinterização de corrente elétrica por impulsos (PECS) e a sinterização convencional, identificando que os eletrólitos sinterizados por métodos convencionais apresentam nanodomínios maiores de 10nm. No entanto os tamanhos dos

domínios se tornaram pequenos no sistema sintetizado por PECS. De acordo com esses estudos os autores concluíram que a formação de domínios depende da rota de processamento, e a confiabilidade dos eletrólitos sólidos é fortemente afetada pela fração volumétrica dos nanodomínios nas amostras.

Ramos et al. (2016) obtiveram sistemas $Ce_{1-x}Re_xO_{2-d}$ ($Re = Sm, Gd; 0 \leq x \leq 0,30$) sintetizados pelo método Pechini. Os autores empregaram a técnica de microscopia HRTEM, para encontrar as distâncias interatômicas, correspondentes ao $d_{111} = 3.1\text{Å}$ e $d_{200} = 2,7$. Os valores de condutividade encontrados são comparáveis com os relatados na literatura para materiais similares.

2.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A Espectroscopia de impedância é uma técnica não destrutiva de análise utilizada na área dos materiais que permite conhecer as propriedades elétricas de materiais condutores, sejam sólidos ou líquidos, e de suas interfaces. Os corpos de prova a serem analisados devem ser preparados previamente para as medições de impedância complexa, sendo necessário depositar eletrodos de um material condutor, comumente platina, ou ouro para temperaturas baixas.

A técnica consiste em submeter as faces das amostras a um estímulo elétrico alternado, ($V(t) = V_m \cdot \cos(\omega t)$), de frequência variável, (comumente na faixa de 10^{-2} a 10^7 Hz) proporcionando assim, uma resposta também alternada, ($I(t) = I_m \cos(\omega t + \theta)$), em fase diferente, sendo θ a diferença de fase entre a tensão e a corrente. A forma como são relacionados o estímulo e a resposta, no estudo do comportamento elétrico de materiais, é dado pela lei de Ohm, $V(t) = Z \cdot I(t)$, onde Z representa a impedância do material e é dada por uma parte real (Re) e a uma parte imaginária (img) assim: $Z = Re(Z) + j \cdot img(Z)$.

Para melhor interpretação, a parte real e imaginária da impedância podem ser expressas em coordenadas cartesianas, utilizando a representação de Fresnel, no plano complexo, como sendo $Z(\omega) = Z' + jZ''$ (Ávila, 1997), como apresentados na figura 2.8.

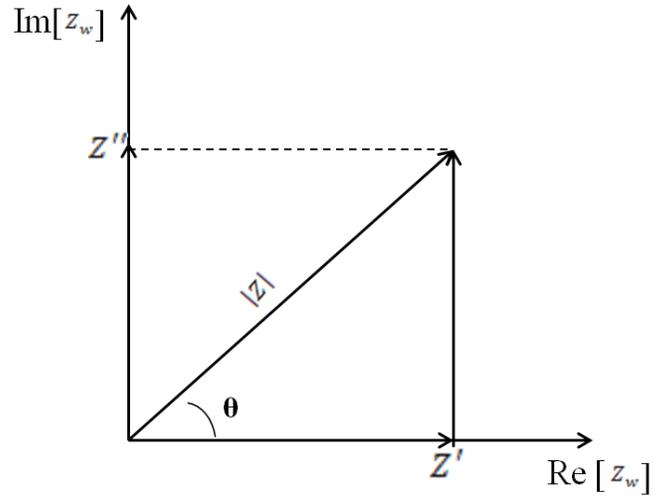


Figura 2.8. Representação da impedância no plano complexo, com sua parte real e imaginaria

A impedância elétrica (Z) é um conceito mais geral que a resistência (R) porque inclui os efeitos indutivos e capacitivos e assim considera a diferença de fase no tratamento matemático. Utilizando a equação de Euler para escrever $Z(\omega)$ na forma retangular, e representá-la no plano complexo, tem-se (Muñoz, 2010):

$$Z = Z' + jZ'', \quad [2.11]$$

$$Z' = \text{Re}[Z] = Z \cos \theta, \quad [2.12]$$

$$Z'' = \text{Im}[Z] = |Z| \sin \theta, \quad [2.13]$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right). \quad [2.14]$$

A parte real (Z') é a componente resistiva (R) e a parte imaginaria (Z'') é a componente capacitiva.

As diferentes regiões de uma cerâmica condutora são caracterizadas por um elemento resistivo (R) e um elemento capacitivo (C), usualmente conectados em paralelo (Irvine et al, 1990). A análise dos espectros de impedância permite a identificação dos elementos RC e possibilita a atribuição destes às diferentes regiões da amostra em estudo (Munoz, 2013). Um espectro típico de impedância é apresentado na figura 2.9 onde exhibe dois semicírculos correspondentes à representação da resposta

elétrica das regiões do grão e contorno de grão do material cerâmico em estudo. Os espectros de impedância são representados graficamente pela parte imaginária da impedância Z'' em função da parte real

Cada elemento RC representa um semicírculo do qual é possível extrair os valores de R e C individualmente. Os valores de R são obtidos das interseções no eixo Z' como é apresentado na figura e os valores de C são obtidos pela aplicação da relação $\omega_{\max}RC=1$ à frequência no ponto máximo de cada semicírculo (Irvine et al., 1990).

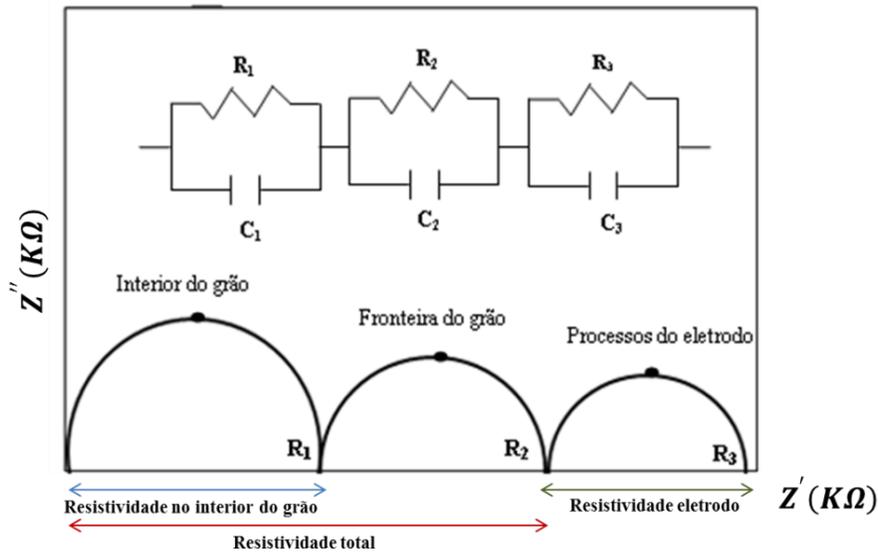


Figura 2.9 Diagrama de Nyquits dos materiais policristalinos evidenciando as diferentes contribuições de impedância.

Ao analisar a impedância resultante do circuito equivalente (R_1C_1), e manipulando-o matematicamente, teremos a demonstração que este circuito RC , no caso o atribuído a efeitos resistivo/capacitivos no interior do grão, fornece a equação de um semicírculo centrado no ponto $(Z', Z'') = (\frac{R}{2}, 0)$ permitindo que seja válida a analogia adotada do circuito equivalente. A impedância de um elemento resistivo é a própria resistência $Z_R=R$. Para um capacitor ideal, tem-se que a capacitância é dada por $C = \frac{Q}{V}$, onde Q é a carga armazenada no capacitor e V a tensão entre suas placas. Pode-se considerar que a corrente I pode ser descrita da forma $I = \frac{dQ}{dt}$, e a tensão $V=V_0e^{i\omega t}$, tem-se:

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(CV)}{dt} = C \frac{dV}{dt} = i\omega CV_m e^{i\omega t}, \quad [2.15]$$

A impedância do capacitor é dada da seguinte forma:

$$Z_c = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \cong \frac{V_m e^{i\omega t}}{i\omega C V_m e^{i\omega t}} = \frac{1}{i\omega C1}. \quad [2.16]$$

Para o circuito R1C1 da figura 2.9 a impedância equivalente é:

$$\frac{1}{Z_{R1C1}} = \frac{1}{Z_{R1}} + \frac{1}{Z_{C1}}, \quad [2.17]$$

$$\frac{1}{Z_{R1C1}} = \frac{1}{R1} + i\omega C1 = \frac{1 + i\omega R1C1}{R1}, \quad [2.18]$$

A impedância total do circuito é:

$$Z_{R1C1} = \frac{R1}{1 + i\omega R1C1}. \quad [2.19]$$

Multiplicando o numerador e denominador do segundo termo da equação 2.19 por $(1 - i\omega R1C1)$, tem se:

$$Z = \frac{R1}{1 + (\omega R1C1)^2} - i \frac{(\omega R1^2 C1)}{1 + (\omega R1C1)^2}. \quad [2.20]$$

A resposta em frequência do circuito equivalente pode-se expressar, com uma parte real e uma imaginaria tal que:

$$Re[Z(\omega)] = Z' = \frac{R1}{1 + (\omega R1C1)^2}, \quad [2.21]$$

$$Im[Z(\omega)] = Z'' = \frac{-\omega R1C1}{1 + (\omega R1C1)^2} \cdot R1 \quad [2.22]$$

A parte imaginaria (Z'') em função da parte real (Z'):

$$(Z') \omega R1C1 = -Z''.$$

Estando finalmente da forma:

$$\omega R1C1 = -\frac{Z''}{Z'}$$

e substituindo $\omega R_1 C_1$ na parte real:

$$Z' = \frac{R_1}{1 + \left(\frac{-Z''}{Z'}\right)^2}. \quad [2.23]$$

Desenvolvendo matematicamente:

$$(Z')^2 - R_1(Z') + (Z'')^2 = 0, \quad [2.24]$$

Escrita na forma de quadrado perfeito, após a adicionar $\frac{R_1^2}{4}$ em ambos lados:

$$\left[Z' - \left(\frac{R_1}{2}\right)\right]^2 + [Z'']^2 = \left[\frac{R_1}{2}\right]^2. \quad [2.25]$$

A equação 2.25 pode ser comparada com a equação da circunferência no plano complexo centrada no ponto $(Z', Z'') = \left(\frac{R_1}{2}, 0\right)$.

Para materiais policristalinos, cada um dos processos resistivo-capacitivo do material manifesta-se como um semicírculo no diagrama de Nyquist, aparecendo vários arcos relacionados com o transporte da carga através do material. O primeiro corresponde a altas frequências, associado às propriedades condutoras do interior do grão. A frequências intermediárias tem um segundo semicírculo, sendo relacionado com os contornos de grão, o último arco aparece em baixa frequências, associado com fenômenos de transporte de massa e de transferência de carga que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito (processos do eletrodo), como é apresentado na figura 2.9. A resistência de cada uma das contribuições é atribuída aos interceptos dos semicírculos, sendo do interior do grão R_1 , da fronteira do grão R_2 e dos processos do eletrodo R_3 , permitindo conhecer a condutividade usando alguns parâmetros geométricos da amostra, e relacionando-os com a seguinte equação:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l}, \quad [2.26]$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot A}. \quad [2.27]$$

onde:

ρ = Resistividade [$\Omega \cdot cm$]

A= área da amostra [cm^2]

R= resistência [Ω]

l= espessura da amostra [cm]

σ = Condutividade [$\frac{1}{\Omega \cdot cm}$]

Além disso, pode-se conhecer a capacitância C de cada uma das contribuições, utilizando a frequência dos máximos dos semicírculos do espectro de impedância, utilizando a seguinte relação:

$$f_{max} = \frac{1}{2\pi RC}. \quad [2.28]$$

Os valores encontrados de C podem ser atribuídos às contribuições na resistividade das regiões do interior do grão, contorno de grão e Interface amostra-eletrodo, de acordo com a tabela 2.3. Comparando os valores de capacitância da tabela 2.3 com os obtidos em cada semicírculo, pode-se determinar a qual região da amostra essa resistência esta associada.

Tabela 2.2. Valores típicos de capacitância características das regiões do interior do grão, contorno de grão e Interface amostra-eletrodo do material cerâmico (Irvine et al, 1990).

Regiões	Capacitância [$F \cdot cm^{-1}$]
Interior do grão	$1 \cdot 10^{-12}$
Contorno de grão	$1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-11}$
Interface amostra-eletrodo	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-7}$

2.6. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE CERIO

O interesse pela pesquisa dos diferentes métodos de obtenção de materiais cerâmicos tem aumentado significativamente nos últimos anos, analisando cuidadosamente cada uma das suas variáveis com o objetivo de ter um maior controle nas propriedades finais dos produtos e garantir a reprodutibilidade dos sistemas, para alcançar assim propriedades ótimas nas aplicações desejadas (Rodriguez, 2012). Existe grande variedade de métodos de obtenção de pós cerâmicos, os quais estão divididos em três grupos: Métodos químicos, métodos mecânicos e métodos mistos. Dentre os métodos químicos se encontram, dentre outros, o método precipitação controlada, sol-gel, síntese hidrotermal e o Precursor Polimérico (Pechini).

A natureza, o tipo de reagentes, as percentagens de dopante e o método de obtenção das amostras tem efeito significativo nas propriedades finais dos materiais cerâmicos. A pureza, distribuição do tamanho de partícula, custos do processo devem ser consideradas e controladas mediante os métodos de obtenção.

No presente trabalho foram utilizados os métodos químicos, precursor polimérico Pechini e precipitação controlada para a obtenção dos sistemas $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) para comparar a efetividade do método de síntese e das percentagens de dopante nas propriedades condutoras.

2.6.1. Precursor Polimérico (Pechini)

O método de síntese foi desenvolvido inicialmente por Maggio Pechini em 1967, é considerado como um dos métodos mais importantes utilizados para obtenção de materiais cerâmicos. Pechini pode ser denominado uma mescla de líquidos, resina intermediária ou complexo polimerizável. O método permite obter um polímero homogêneo organometálico no qual o metal é localizado na cadeia principal do polímero (Rodriguez, 2012). No processo é favorecida a formação da resina polimérica através das reações de poliesterificação entre quelatos, ácidos polibásicos, usando ácidos hidroxí-carboxílicos α , como o ácido cítrico, e um álcool poli-hidroxílico, como o etilenoglicol. Muitos dos íons metálicos, exceto os cátions monovalentes, podem formar quelatos polibásicos estáveis com o ácido cítrico, devido a três grupos carboxílicos e um grupo álcool, por molécula, nos quais pode ser enlaçado o cátion.

Estes complexos ácido cítrico- metal são solúveis numa mistura de água com etilenoglicol, garantindo a mistura perfeita dos íons metálicos a nível molecular. A esterificação do ácido ocorre na presença do etilenoglicol, sendo submetida a mistura de ácido cítrico - etilenoglicol e reagentes à moderadas temperaturas (100°C). O prolongado aquecimento favorece a poliesterificação, gerando uma resina polimérica transparente. É de extrema importância nesta etapa do processo que seja obtida uma resina homogênea com a mesma estequiometria dos íons metálicos requerida para a formação do óxido multicomponente final, já que dada a estabilidade térmica dos complexos ácido cítrico-metal nesta temperatura de trabalho, os complexos são congelados na rede polimérica, preservando a razão estequiométrica dos íons metálicos da solução de partida. Quando a resina polimérica é aquecida acima dos 300°C, as cadeias poliméricas começam a romper-se sem formar segregações dos cátions, já que sua mobilidade é baixa na rede polimérica altamente viscosa, gerada na pirólise do sistema. Essa condição é uma vantagem do método Pechini quando é empregado para obtenção de óxidos multicomponentes, onde é de muita importância ter um resultado homogêneo, sendo permitido utilizar este método na sintetização de pós cerâmicos supercondutores de alta temperatura crítica. Ao tratar a resina a temperaturas na faixa de 500-650°C são obtidos óxidos com partículas finas e composição química controlada durante o processo. (Rodriguez, 2012)

Comumente no processo é utilizada a solução ácido cítrico e etilenoglicol, fazendo que a quelação do metal seja esquematizada de acordo com a figura 2.10. Além disso a poliesterificação do citrato metálico com o etilenoglicol que também ocorre pela ação da temperatura é ilustrado nessa mesma figura. Na prática não está estabelecida a certeza absoluta se as reações indicadas na figura 2.10. ocorrem simultânea ou sequencialmente. O aquecimento da solução deve ser feito de forma contínua, até que sejam destilados água e o ácido acético, dando como resultado o polímero. Aparentemente a presença do grupo hidroxilo e do ácido carboxílico no ácido cítrico, figura 2.10. é de muita importância, porque permite a reação completa do íon metálico com o grupo ácido. Se a reação não se formar completamente, ocorrerá a precipitação do íon metálico que não reagiu, causando uma segregação do metal no sistema. Desses fatos nasce a importância de determinar proporções adequadas de ácido cítrico, etilenoglicol e reagentes, para garantir a formação dos quelatos polibásicos. (Rodriguez, 2012).

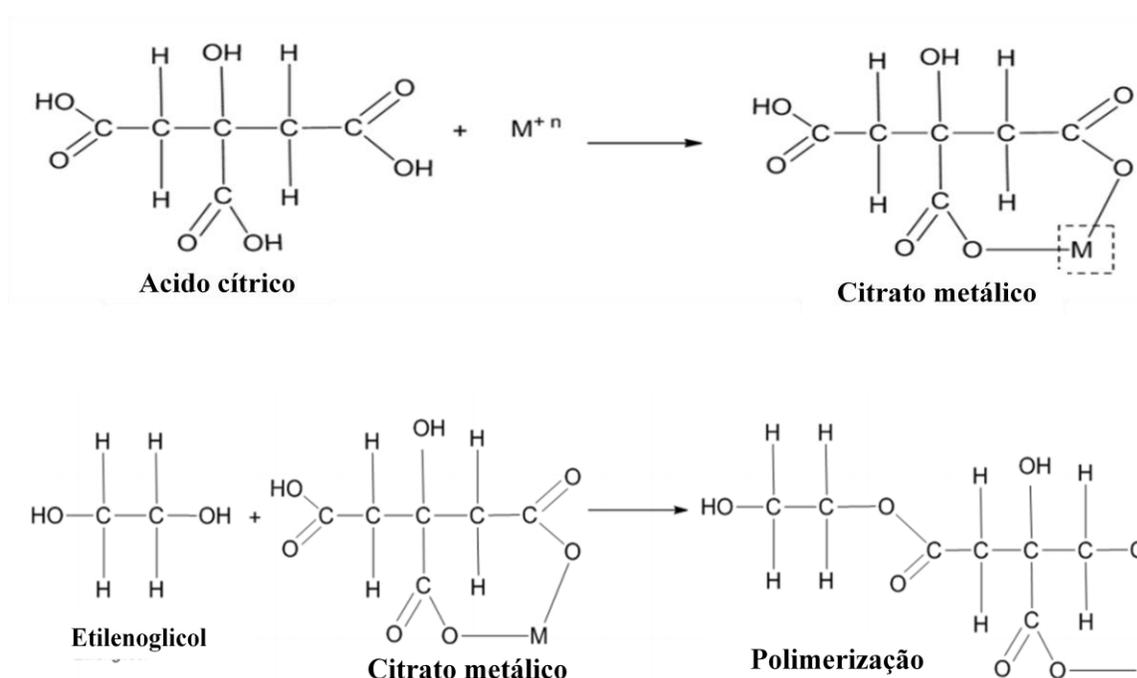
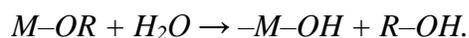


Figura 2.10. Modelos propostos que descrevem a quelação do metal e sua poliesterificação.

2.6.2. Método de precipitação controlada

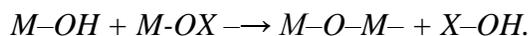
Para sintetizar óxidos pelo método de precipitação controlada é importante conhecer os mecanismos de formação de partículas para se ter um controle nas características desejadas no material, além de estabelecer técnicas em cada etapa do processo, que garantam sua reprodutibilidade e, portanto, mantenha as características resultantes nos pós obtidos, (Cobo, 2005), o método permite obter uma suspensão coloidal onde podem ocorrer as seguintes reações:

Hidrólise: Nesta etapa ocorre uma reação ácido-base entre o cátion ou ânion com a água. Baseia-se no desprendimento dos prótons das moléculas de água que envolve o metal que está na primeira esfera de solvatação, como descrito na seguinte reação:



sendo M o cátion, X é o grupo H ou grupo aquilo R.

Condensação: A reação de condensação dos complexos metálicos ocorre depois da hidrólise, sendo equivalente à polimerização orgânica, formando a seguinte reação:



Nesta reação ocorre a formação de um único produto a partir da combinação de duas moléculas favorecendo a formação de uma molécula de água.

Formação da fase sólida:

A precipitação é a formação de uma fase sólida partindo de uma fase líquida homogênea, iniciando-se com a formação dos “embriões” que posteriormente dão origem aos núcleos das partículas. O processo somente é possível quando for alcançada a condição de saturação. No processo de nucleação as moléculas em solução se unem para formar o cristal. Às vezes, simultaneamente nos processos de crescimento dos cristais ocorrem a formação de novos núcleos, apresentando assim, a formação de cristais de tamanhos variados. Finalmente a parte sólida forma uma suspensão estável. (Cobo, 2005).

Etapas do processo:

Obtenção da suspensão coloidal: Nesta etapa são formados os compostos metaestáveis do cátion do óxido a obter, mediante adição controlada de uma base, o agente precipitante hidróxido de amônio, numa dissolução contendo os reagentes. Os complexos metaestáveis do cátion de interesse são controlados usando a informação obtida da avaliação potenciométrica do sistema e das características das fases sólida e líquida na suspensão coloidal obtida. (Cajas, 2012).

Tratamentos químicos: Nesta etapa ocorre a transformação dos compostos previamente obtidos, a fases mais estáveis ou a formação de novas fases, favorecendo a liberação dos cátions de interesse através da redispersão no solvente, água e etanol.

Tratamentos térmicos: Após a obtenção do pó através do calcinado da suspensão coloidal inicial, é necessário o tratamento térmico das amostras para a eliminação dos nitratos adquiridos no processo de síntese, visando à obtenção do produto desejado.

Em alguns trabalhos é destacada a importância do valor do pH na solução e seu efeito nos mecanismos de conformação de partículas. Se optou pelas técnica de valoração potenciométrica

para realizar o controle do processo (Rodriguez, 2012). A partir da curva de valoração potenciométrica da solução se podem determinar os pontos de equivalência ou estequiométricos do sistema. Estes pontos representam o momento no qual a quantidade de ácido ou base adicionada corresponde a uma quantidade estequiométrica da base ou de ácido que há na solução. Além disso é possível obter informação das reações que ocorrem no interior do sistema. Os pontos de equivalência podem se localizar exatamente, utilizando a variação do declive da curva dpH/dV . Os valores máximos da derivada da curva de valoração com $d^2pH/dV^2 = 0$, indicam a localização desses pontos. O método de precipitação controlada tem sido desenvolvido amplamente a nível mundial, tendo como principal motivação as exigências das novas tecnologias, destacando-se particularmente na área da nanotecnologia, na obtenção de nanopartículas de óxidos metálicos.

2.7. CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Como apresentado na revisão bibliográfica, as propriedades finais dos eletrólitos sólidos de SOFCs vão depender da natureza dos óxidos cerâmicos utilizados, da sua composição química, dos métodos de obtenção da matéria prima e temperaturas de sinterização. Outra propriedade relevante na obtenção dos eletrólitos sólidos é ter corpos de prova com elevada densidade (maior que o 92% da teórica), sendo de muita importância ter controle nas etapas do processo de sua conformação, apresentadas na figura 2.11.

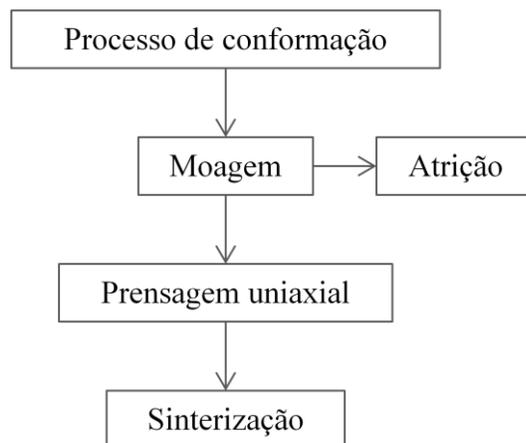


Figura 2.11. Etapas do processo de conformação.

Primeiramente tem que ser analisadas as características dos pós cerâmicos após o processo de obtenção. Os pós estão conformados por partículas sólidas que contém uma ou mais fases cristalinas, e dependendo da sua natureza superficial e do meio de distribuição, podem se manter dispersas ou formar aglomerados ou agregados. O formato e tamanho das partículas cerâmicas vão depender das fases cristalinas presentes e do método usado na sua obtenção, influenciando muito nas propriedades do produto final. Devido à elevada área superficial por unidade de volume, estes sistemas particulados estão bastante influenciados por forças superficiais, fazendo que as partículas tenham a tendência de aglomerar-se devido à força atrativa de Van der Waals. (Santos, 2013).

A obtenção de pós altamente aglomerados vai prejudicar a conformação dos corpos de prova, já que aumentam a heterogeneidade no empacotamento das partículas durante o processo de conformação, resultando num material poroso após a sinterização. (Trindade, 2012)

Como os sistemas obtidos no presente trabalho de $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) apresentam alta facilidade de aglomeração será empregado um processo de moagem mecânica para diminuir o tamanho dos aglomerados e favorecer assim, a densidade relativa dos corpos de prova após o processo de sinterização.

2.7.1. Etapas do processo de conformação

2.7.1.1. Moagem de pós

A moagem é um processo físico que utiliza uma combinação de forças de impacto, compressão, abrasão, e atrito para reduzir o tamanho das partículas/aglomerados. Os diversos métodos permitem alcançar uma distribuição de tamanho de partícula adequada, sendo o diâmetro médio da partícula dependente do método empregado, das características dos corpos moedores (material, formato e tamanho), do tempo de moagem, do meio de moagem e da razão entre a carga dos corpos de prova e a massa do pó (Santos, 2013). O método consiste em utilizar uma câmara comumente de forma cilíndrica, contendo os meios moedores no seu interior, que se movimentam através da ação rotativa, planetária, vibratória ou pela agitação. O movimento dos meios moedores faz que estes se choquem com as partículas de pó causando o desgaste necessário até atingir o tamanho desejado. Os meios moedores podem ser de diversas formas,

como barras, atrição e cilindros curtos. A razão entre o volume dos corpos moedores e o volume interno do moinho esta na faixa de 20 a 80%. (Santos, 2013). Os métodos de moagem mais usados em materiais cerâmicos são moinho planetário, moinho de atrição entre outros.

2.7.1.2. Conformação dos eletrólitos

A conformação mecânica permite transformar um grupo de partículas em um corpo coerente consolidado com determinada geometria e microestrutura, apresentando resistência mecânica suficiente para o manuseio do corpo verde.

A conformação de materiais cerâmicos pode ser feita mediante prensagem uniaxial, prensagem isostática ou slip casting. O método a ser empregado vai depender das propriedades do pó a ser compactado e devem ser consideradas algumas variáveis tais como nível de pressão, resistência mecânica do pó, atrito causado pela parede do molde, entre outras.

A prensagem uniaxial é o método mais utilizado para conformação de peças cerâmicas, podendo-se realizar a quente ou a frio. Neste trabalho vamos destacar a prensagem uniaxial a frio, já que permite obter produtos com finos acabamentos e geometrias específicas com baixo custo. O processo consiste em colocar numa matriz uma quantidade específica do pó, contendo ou não ligante ou aditivos, no qual é aplicada uma determinada pressão através de êmbolos de simples ou dupla ação por meio de prensas mecânicas ou hidráulicas. (Diniz, 2007). Após a obtenção do corpo de prova a verde, deve ser realizado o processo de sinterização para dar à peça as propriedades finais.

2.7.1.3. Sinterização

A sinterização é um processo termicamente ativado que modifica fortemente as propriedades dos materiais. Particularmente nos materiais cerâmicos provoca um aumento na densidade, na resistência mecânica, na condutividade térmica, o crescimento do grão, entre outras. A sinterização pode ocorrer em presença ou ausência de fase líquida. No presente trabalho se tem interesse na sinterização em ausência de líquido (sinterização por fase sólida). Na sinterização por fase sólida ocorrem três etapas (Figura 2.12) nas quais é representada a evolução geométrica da transformação do pó compactado num sólido. Essas mudanças estão denominadas

como a etapa inicial a intermediária e a etapa final. No estágio inicial, as mudanças são dadas rapidamente, sendo caracterizada pelo crescimento do pescoço gerado pela ligação formada nos contatos entre as partículas, sendo o crescimento do pescoço suficientemente pequeno para que pescoços próximos cresçam independentes uns de outros. Neste processo inicial não há crescimento do grão, ocasionando pequenas mudanças na densificação (quando ocorrer). A porosidade poderá ser reduzida substancialmente e irá depender do que ocorrer nos estágios seguintes. (Reis et al, 2011).

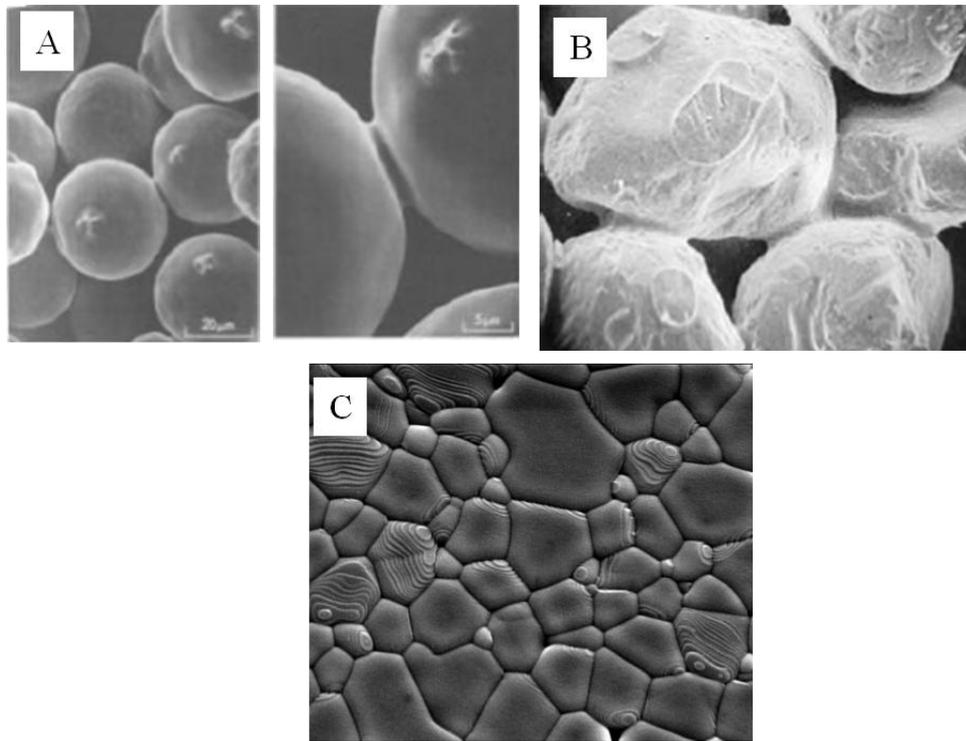


Figura 2.12 Representação das etapas do processo de sinterização, (A) estágio inicial (B) Estágio intermediário (C) Microestrutura final da sinterização completamente densa. (Adaptado de Sousa, 2011)

No estágio intermediário tem-se um crescimento considerável dos grãos, fazendo com que a rede de poros ligada entre si (do primeiro estágio) seja transformada em porosidade isolada, e que a densidade aumente percentualmente em relação à densidade teórica. No último estágio o crescimento do grão é mais efetivo e os poros se tornam esféricos e isolados entre si. A porosidade fecha-se e se contrai lentamente através da difusão de vacâncias para o contorno do grão. A densificação torna-se mais sensível em relação ao tamanho de grão relativo e a atmosfera dos poros, sendo que qualquer gás aprisionado nos poros inibirá a densificação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O Presente capítulo compreende a metodologia experimental utilizada para a obtenção das amostras de óxido de cério dopado com gadolínio e codopado com samária, $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$), abarcando: métodos de síntese usados e seus principais aspectos, equipamentos utilizados nas caracterizações, processamento cerâmico implementado como moagem, compactação e sinterização, assim como as caracterizações elétricas e microestruturais.

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Para obtenção das amostras de interesse, de $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x= 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) as matérias primas e solventes utilizados foram:

Reagentes:

- Nitrato de Cério (III) hexahidratado (pureza 99,5) ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), Alfa Aesar,
- Nitrato de Gadolínio hidratado (pureza 99,9%) ($Gd(NO_3)_3 \cdot xH_2O$) $x \sim 6$, Alfa Aesar,
- Nitrato de Samário hexahidratado (pureza 99,9%) ($Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), Alfa Aesar.

Solventes:

- Etanol 99% de pureza (usado na precipitação controlada), *VETEC*,
- Etilenoglicol (usado no método Pechini), *VETEC*.
- Acido cítrico (usado no método Pechini), *VETEC*.

Agente precipitante:

- Hidróxido de amônio (NH_4OH), *VETEC*.

3.2 METODOS

No presente trabalho de doutorado obtiveram-se sistemas baseados em céria dopados com gadolínio e codopados com samária de fórmula química $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$), utilizando os seguintes métodos de síntese químicos: precipitação controlada e o método

dos precursores poliméricos (Pechini). A figura 3.1 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa.

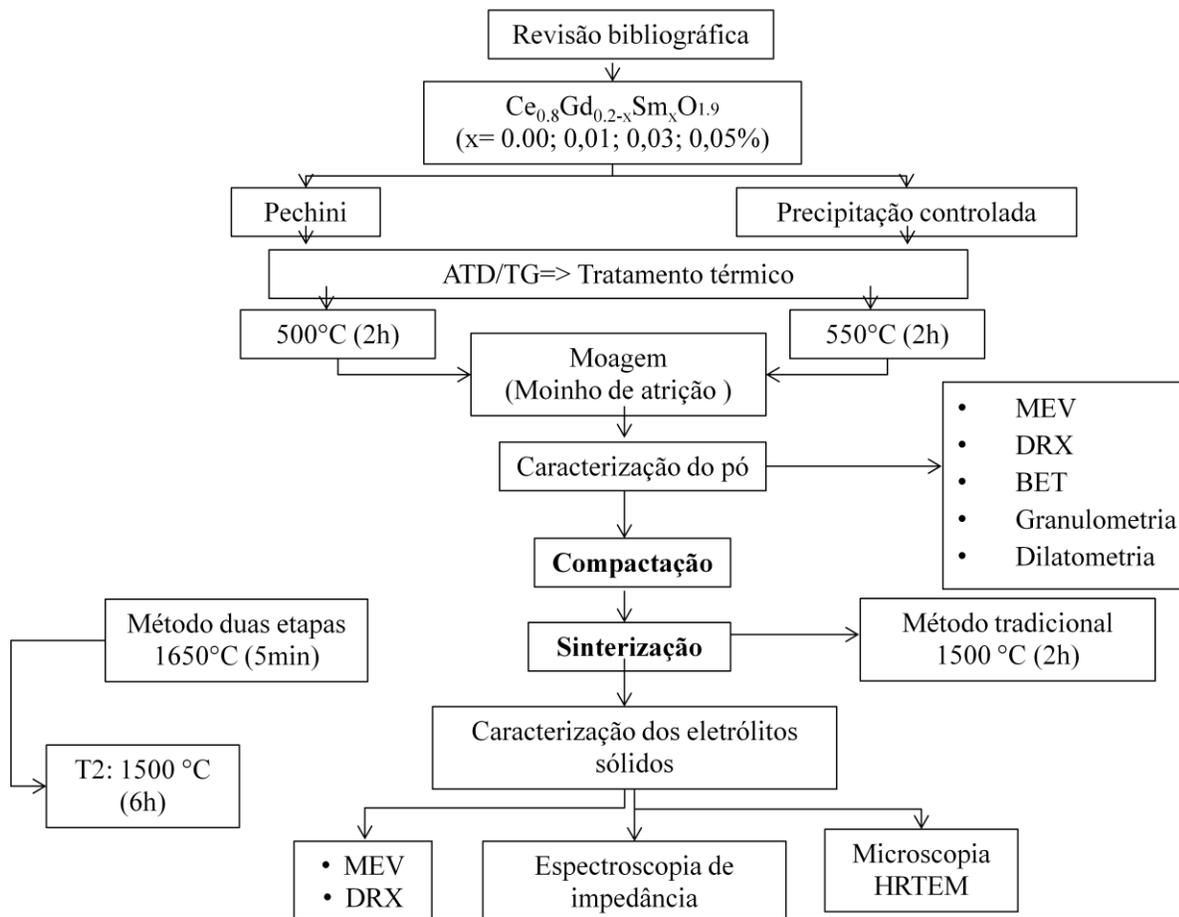


Figura 3.1. Fluxograma indicando as etapas seguidas para desenvolvimento do trabalho.

Para obter os sistemas de interesse de composição $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$), foram empregados dois métodos químicos: a Precipitação controlada e precursores poliméricos Pechini. Após sua obtenção, os pós foram analisados mediante análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD-TG) visando determinar a temperatura adequada de calcinação. Em seguida, os sistemas foram desaglomerados empregando-se moagem de alta energia em moinho de atrição. As técnicas utilizadas para determinação das propriedades morfológicas foram:

- Adsorção gasosa (BET) para medição da área superficial dos pós, visando avaliar a reatividade entre partículas, característica que influencia no processo de sinterização de corpos de prova.

- Análise granulométrica para medição dos tamanhos de partícula dos sistemas antes e após da moagem.

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV), visando identificar a efetividade da metodologia usada no processo de moagem e na desaglomeração de pós.

A dilatometria determinou a retração linear dos sistemas com o aumento da temperatura. Após o mapeamento da morfologia dos pós, efetuou-se a prensagem uniaxial a frio das amostras, seguida da sinterização por dois ciclos distintos e a determinação das densidades obtidas.

Na caracterização da amostras utilizou-se microscopia eletrônica de varredura para avaliação quantitativa do tamanho de grão e do nível de porosidade. As fases cristalinas foram identificadas por difratometria de raios-X

O comportamento elétrico dos sistemas obtidos foi determinado mediante espectroscopia de impedância. Este método permite estabelecer separadamente as contribuições dos grãos e dos contornos de grão na condutividade total. Finalmente o eletrólito sólido que apresentou melhor condutividade iônica foi analisado por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução visando efetuar correlações entre sua microestrutura e as diferenças observadas nesta condutividade.

3.2.2. Obtenção da matéria prima usando a Precipitação controlada

Para obter as amostras de interesse pelo método de precipitação controlada, foi utilizado como solvente água e etanol em iguais proporções (50 ml). Em seguida foi adicionado o nitrato de céria até sua completa dissolução, empregando-se agitação constante em agitador magnético Fisatom 752^a. Após a completa dissolução do nitrato de cério foram adicionados os nitratos de gadolínio e samário nas percentagens estequiometricamente calculadas. Uma vez dissolvidos os nitratos na solução, efetuou-se o ajuste do pH para o valor 9 mediante adição controlada de hidróxido de amônio, garantindo assim a completa formação dos precipitados. O valor do pH foi

monitorado com pH-metro digital da marca Hanna PH21. Com os dados coletados, pH e volume do agente precipitante, foi construída a curva de avaliação potenciométrica para cada sistema.

3.2.3. Obtenção da matéria prima usando o Método de precursores poliméricos Pechini

Primeiramente o ácido cítrico (AC) granulado foi dissolvido no etilenoglicol (EG), na proporção 1:4 de AC-EG, na presença de agitação mecânica constante. A mistura foi aquecida a temperatura de 70°C até sua completa dissolução sendo posteriormente resfriada a temperatura ambiente. Neste momento foram adicionados os nitratos hexahidratados de cério, gadolínio e samária previamente dissolvidos em água destilada e nas percentagens desejadas, sendo a mistura agitada durante 10 minutos (figura 3.2(a)), até a obtenção de uma solução límpida e homogênea. O pH da solução foi ajustado a 9 com adição de hidróxido de amônio, tornando a mistura translúcida e de cor amarela (figura 3.2(b)). Para favorecer as reações de polimerização, próprias do método de síntese, o produto foi aquecido a 200°C em agitação constante, até a completa evaporação do solvente, resultando na formação da uma resina viscosa, como apresentado na figura 3.2(c). A resina obtida é conduzida para o forno à temperatura de 300 °C durante 3 horas. O produto deste tratamento térmico são 4gr de pó fino de fácil desagregação como apresentado na figura 3.2(d).

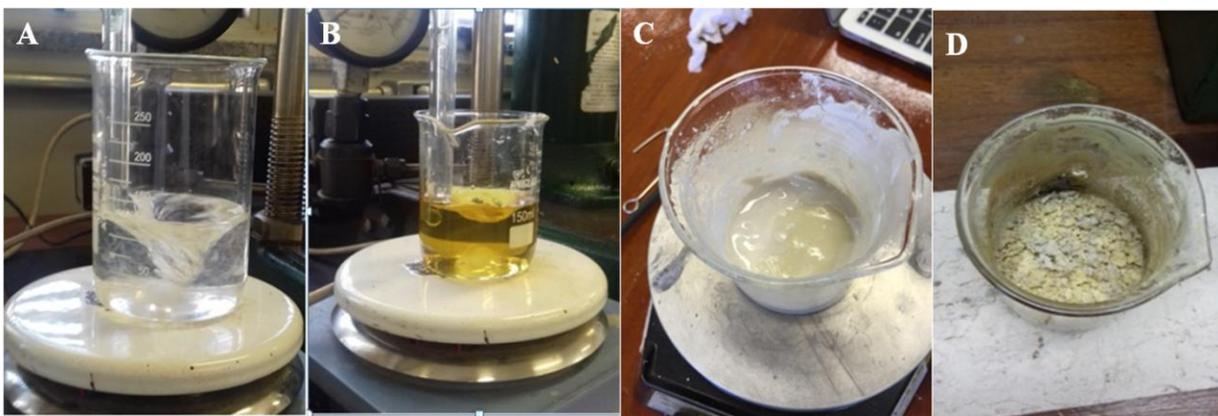


Figura 3.2. Estágios do Pechini. (a) Solução inicial translúcida (b) solução com pH de 9 (c) Resina viscosa (d) pó resultante após tratamento térmico por 3h.

3.2.4 Caracterização do pó obtido após os diferentes processos de síntese

3.2.4.1 Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG)

As amostras obtidas pelos diferentes métodos de síntese foram caracterizadas usando-se a análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) para determinar a temperatura de calcinação adequada de cada amostra, visando garantir a completa eliminação do material orgânico como também a eliminação de compostos voláteis obtidos nos processos de síntese. As medidas de variação de massa, seja perda ou ganho, determinadas como análise termogravimétrica TG e as medidas na diferença de temperatura entre uma amostra e o padrão via análises térmico diferencial, DTA, foram realizadas no laboratório de análises instrumental da Faculdade Gama – Universidade de Brasília – no equipamento Tx SDT Q600. O cadinho utilizado foi de alumina, empregando uma faixa de temperatura de 40 a 900°C, com uma taxa de aquecimento 10°C/min e em atmosfera controlada de nitrogênio com fluxo de 30 ml/min.

3.2.4.2. Difractometria de raios X dos pós após tratamento térmico

Fazendo uso desta técnica foram identificadas as fases cristalinas das amostras obtidas em pó sem tratamento térmico e após tratamentos térmicos. Também foram analisados os corpos de prova obtidos após o processo de sinterização. Para as amostras em pó foi necessária uma previa compactação dos pós nos porta amostras adequados para este fim. O difratometro utilizado foi o Shimadzu XRD 6000, do laboratório de materiais da engenharia mecânica da Universidade de Brasília, utilizando-se varredura entre 20° e 80°, em passos de 0.02 graus/minuto.

3.2.4.3 Adsorção gasosa (B.E.T.)

A área de superfície específica das amostras em pó foi determinada mediante adsorção gasosa (B.E.T.). O modelo desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller — B.E.T. Brunauer, Emmett, Teller em 1938 (BET), que descreve a adsorção física dos gases em superfícies sólidas. A quantidade de gás adsorvido em função da pressão em determinada temperatura é usada para a construção da isoterma de adsorção. (Porfírio, 2011). Os

ensaios foram feitos no equipamento micromeritics, ASAP2020, da Universidade Federal de São Carlos, (UFSCAR).

3.2.4.4 Análise granulométrica

A análise granulométrica a laser dos pós baseados em céria, obtidos pelos métodos de síntese, permitiu conhecer o tamanho das partículas e/ou aglomerados de amostras, antes e após a moagem de alta energia. O equipamento usado foi o analisador granulométrico a laser Horiba Laser Scattering da série particle size and distribution analyzer LA-930 do Laboratório de Materiais vítreos, LaMav, da Universidade Federal de São Carlos. O equipamento usado serve para determinação de forma quantitativa da distribuição do tamanho das partículas/aglomerados encontrados no pó via úmida. Para isso o pó foi disperso em etanol com o uso de ultra-som por um tempo de dois minutos e posteriormente foi feita a análise.

3.2.4.5 Moagem de alta energia: Moinho atrição

As amostras em pó obtidas por precipitação controlada e por Pechini foram tratadas termicamente nas temperaturas determinadas com as análises térmicas. Em seguida foi realizada a moagem de alta energia em moinho de atrição. Para a realização da moagem foi empregado como meio líquido o etanol, na relação 5:1 com o pó. Os meios moedores usados foram bolas de zircônia de 2 mm de diâmetro (razão bola-pó 4:1). A velocidade de moagem foi de aproximadamente 1000 rpm por um tempo de uma hora. Após finalizada a moagem a solução foi secada na chapa de aquecimento à temperatura 150°C. Foi utilizado um moinho de atrição projetado no laboratório com capacidade de 100 ml, a câmara de moagem e haste de agitação foram fabricados em polipropileno, para evitar contaminação.

3.2.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para as amostras em pó esta técnica permite conhecer a sua morfologia, analisar de forma qualitativa os aglomerados e estudar a influência dos processos de moagem no tamanho dos aglomerados. As amostras analisadas foram previamente metalizadas com um filme fino de ouro, para garantir boa condutividade elétrica superficial e cumprir assim com as condições de medida. O equipamento usado de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi (JSM-7001F Scanning Electron Microscope, Japão) do instituto de Biologia da universidade de Brasília.

3.3. CONFORMAÇÃO DE CORPOS DE PROVA

3.3.1. Compactação

Após o processo de moagem os pós foram peneirados usando uma peneira de 0,046mm para redistribuir uniformemente as partículas. Em seguida foi feita a compactação do pó usando prensagem uniaxial a frio com prensa hidráulica, Marcon MPH-10. Uma pequena quantidade de pó (0,3 gr) foi utilizada para conformar os corpos de prova em matriz cilíndrica de diâmetro aproximado de 10 mm. Foram confeccionados quinze corpos de prova de cada composição para realizar os respectivos análises. O processo de compactação se desenvolveu em três etapas: preenchimento da matriz, aplicação da carga por um tempo de 30 segundos e finalmente a extração da peça conformada.

3.3.2. Dilatometria

As amostras em pó após o processo de moagem foram caracterizadas utilizando a dilatometria, para estudar as mudanças de retração dos corpos de prova durante o processo de sinterização, e identificar as regiões de temperaturas onde ocorrem mudanças significativas de contração para encontrar assim, o processo de sinterização mais adequado para os sistemas. Os ensaios foram realizados desde temperatura ambiente até 1500°C, com patamar final de 2 e 4hrs. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais em Micro-ondas da Universidade federal de São Carlos.

3.3.3. Sinterização

Depois de realizada a compactação dos corpos de prova e analisados os resultados de dilatometria, as amostras foram sinterizadas usando duas curvas de sinterização, denominadas sinterização tradicional e sinterização em duas etapas com patamar de seis horas. A taxa de aquecimento inicial nas duas metodologias empregadas foi de 5°C/min até 900°C com patamar de 5 minutos. No processo de sinterização tradicional, procedeu-se o aquecimento até a temperatura final de sinterização a 1500°C durante duas horas, com taxa de aquecimento de 2°C/min. O diagrama é indicado na figura 3.3 (a). No método de sinterização em duas etapas, efetuou-se o aquecimento até a temperatura de 1650°C, com patamar de 5 minutos, com taxa de

aquecimento de 2°C/min, resfriando-se em seguida até a temperatura de sinterização de 1500 °C durante 6 horas, conforme apresentado na figura 3.3 (b). As altas temperaturas de sinterização foram escolhidas baseadas nas análises de dilatometria que revelaram que estes sistemas têm cinética lenta e precisam de altas temperaturas de sinterização e longos tempos de patamar. O forno usado na sinterização foi um forno resistivo do tipo mufla da marca Naberttherm LHT407GN6, que se encontra disponível no laboratório de materiais do departamento de engenharia mecânica da universidade de Brasília.

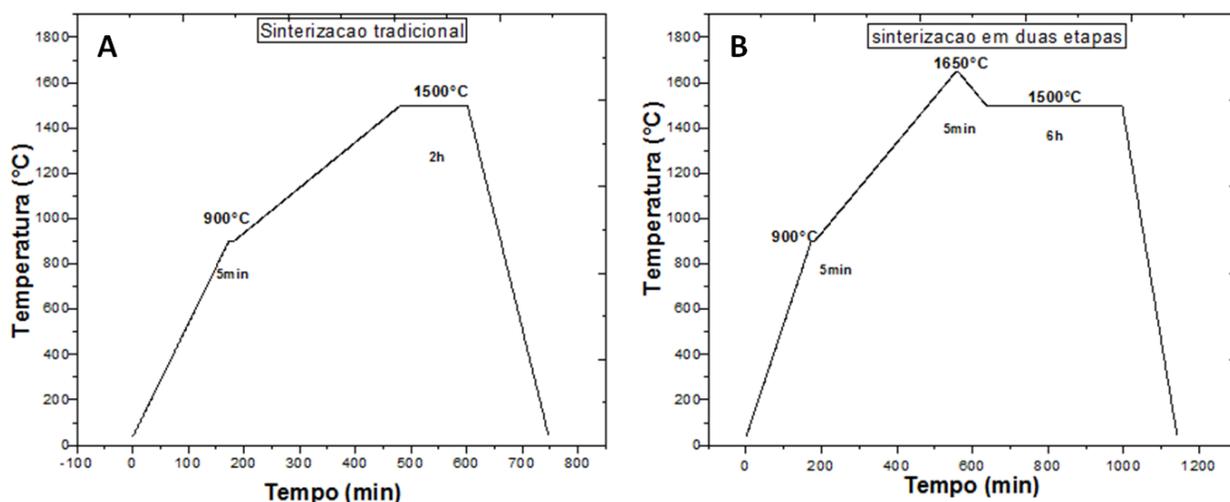


Figura 3.3 Cronogramas de sinterização: (a) Processo de sinterização pelo método tradicional (b) método de sinterização em duas etapas.

As amostras foram sinterizadas pelos dois métodos para comparar o efeito das diferentes temperaturas e dos tempos de patamar empregados na densidade final das amostras e, como consequência, nas propriedades elétricas dos eletrólitos sólidos.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

3.4.1 Determinação da densidade

A massa específica das amostras é calculada segundo a norma ASTM-C744-74, que se baseia no princípio de Arquimedes. O princípio de Arquimedes é fundamentado na teoria que o corpo imerso num líquido experimenta um empuxo vertical e para cima, igual ao peso do líquido deslocado no momento de imersão. Quando o sólido está imerso num líquido, o sólido experimenta uma diferença de pressões exercidas na parte superior e inferior de sua superfície,

sendo maiores na parte inferior levando a uma força resultante vertical para cima. Pode ser descrito matematicamente que a densidade do sólido é calculada fazendo uso da seguinte relação (Pinheiro, 2008):

$$d_C^P = \left(\frac{m_C^P}{m_U - m_{AP}^P} \right) \cdot d_L, \quad [3.1]$$

onde d_C^P é a densidade do corpo de prova em estudo, d_L a densidade da água, m_C^P o peso em seco, m_U o peso do corpo de prova úmido e m_{AP}^P é o peso do corpo de prova imerso na água. Para calcular os valores da densidade relativa dos corpos de prova, utilizou-se o quociente da densidade aparente (d_{ma}) com a densidade teórica (ρ) (Muñoz, 2010), segundo a seguinte expressão:

$$densidade\ relativa = \frac{d_{ma}}{\rho}. \quad [3.2]$$

Os valores obtidos de densidade permitem avaliar o grau de densificação da amostra e os efeitos dos processos de calcinação e moagem mecânica. Utilizou-se balança de precisão SHIMADZU AUY 220 contendo o equipamento característico para pesar os corpos de prova imersos em água, como apresentado na figura 3.4.



Figura 3.4 Balança de precisão SHIMADZU AUY 220.

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV):

Para as amostras sinterizadas esta técnica permitiu conhecer a sua morfologia, analisar de forma quantitativa o tamanho de grão e estudar a influência dos processos de moagem e dos diferentes cronogramas de sinterização na microestrutura final dos corpos de prova. As amostras analisadas foram previamente metalizadas com um filme fino de ouro, para garantir boa condutividade elétrica superficial e cumprir assim com as condições de medida. O equipamento usado de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi (JSM-7001F Scanning Electron Microscope, Japão) do instituto de Biologia da universidade de Brasília.

3.4.3 Difratomia de raios X

Fazendo uso desta técnica foram identificadas as fases cristalinas das amostras sinterizadas. O difratômetro utilizado foi o Shimadzu XRD 6000, do laboratório de materiais da engenharia mecânica da Universidade de Brasília, efetuando-se varredura entre 20° e 80°, em passos de 0.02 graus/minuto.

3.4.4. Espectroscopia de impedância

Para a caracterização por espectroscopia de impedância as amostras sinterizadas foram lixadas com o intuito de deixar as faces planas e posteriormente foram depositados os eletrodos de ouro. O equipamento usado foi o Solartron 1260 do laboratório de materiais vítreos LAMAV da Universidade federal de São Carlos. As medições utilizando-se espectroscopia de impedância foram conduzidas com variação de temperatura. Neste trabalho as variações foram feitas na faixa de temperatura de 235°C até 385°C com variações de 25 em 25°C.

3.4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

Para realizar um estudo das microestruturas dos eletrólitos sólidos, foi utilizado o microscópio de transmissão de alta resolução (HRTEM) FEI TECNAI G² F20 HRTEM, do laboratório de microscopia LCE DEMA, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR. Para uma adequada realização dos ensaios as amostras devem ter dimensões específicas compatíveis com porta amostra. Primeiramente foram obtidos discos de cada composição sinterizada, com diâmetro inicial de 3 mm e espessura de 60 micrometros. Os referidos discos sofreram

afinamento por feixe de íons até sua perfuração e formação de bordas no furo com espessuras extremamente finas, transparente aos feixes de elétrons do microscópio de transmissão. Após esta preparação as amostras foram introduzidas no HRTEM para observação e análises das bordas finas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MÉTODO PRECIPITAÇÃO CONTROLADA: CURVAS DE AVALIAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Na figura 4.1 são apresentadas fotos das diferentes etapas do processo de precipitação, evidenciando, na figura 4.1 (a) e (b), que no momento da adição do hidróxido de amônio, se dá início da formação da parte sólida da solução, com o aparecimento de pequenas partículas, o que na literatura denomina-se flocos de neve (Rodríguez, 2012). Nas figuras 4.1(c), (d), (e) e (f) observam-se as fases denominadas crescimento da parte sólida já formada, crescimento de núcleos, e finalmente é obtida a saturação da solução (Figura 4.1(g) e (h)).

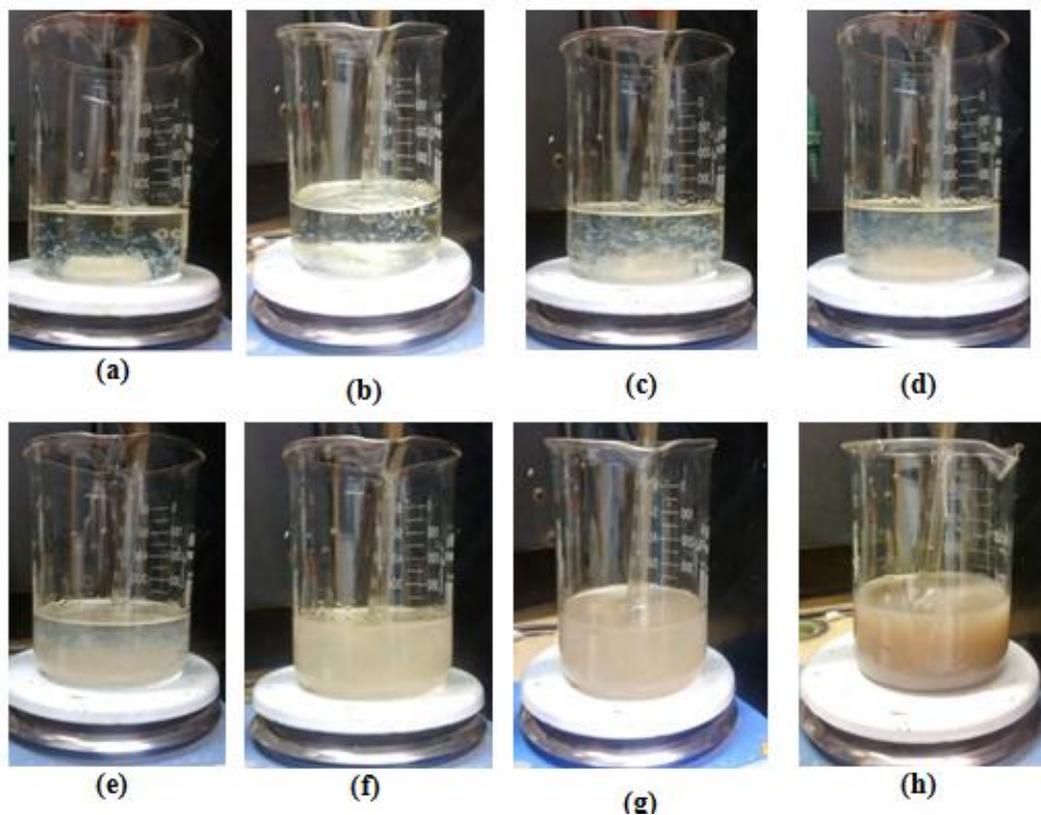


Figura 4.1. Estágios do método de precipitação controlada. (a),(b) formação dos núcleos (c) (d),(e),(f) crescimento dos núcleos e (g) (h) saturação dos sistema.

Na avaliação potenciométrica apresentada na figura 4.2 são apresentadas três regiões, observando-se que a primeira região (A-B) experimenta uma pequena variação de pH com alto consumo do hidróxido, efeito denominado processo de nucleação (Rodríguez, 2001),

caracterizado pela formação de pequenas partículas de cor branca, dando início à formação da fase sólida do sistema, como apresentado na figura 4.1 (a)-(d). Na segunda região,(B-C) o sistema apresenta uma variação significativa de pH com baixo consumo do hidróxido, onde fisicamente a parte sólida está se dissolvendo, formando uma solução homogênea, de cor branca, conhecida como crescimento dos núcleos (Rodríguez, 2001) ver figura 4.1 (e)-(g). Na terceira região (C-D) é observada a saturação do sistema, indicando que todas as reações terão ocorrido, com pH aproximado de 7.

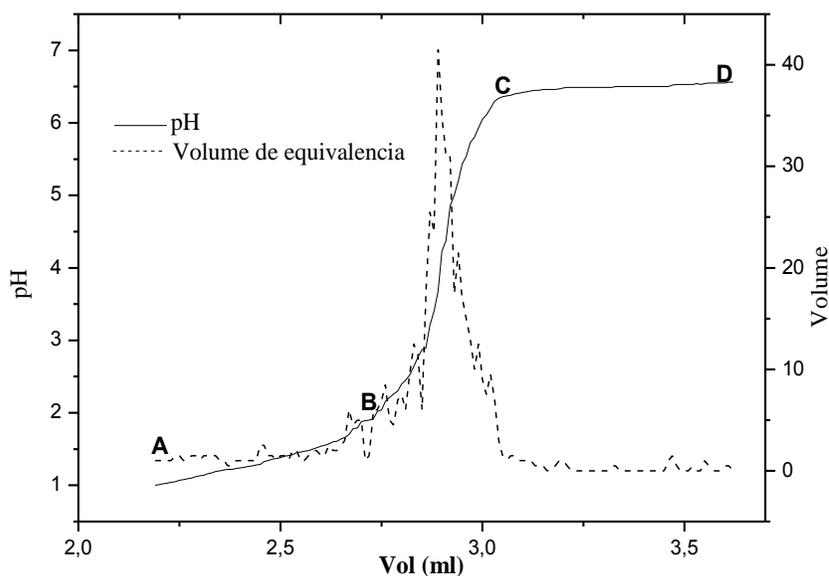


Figura 4.2. Avaliação potenciométrica dos sistemas baseados em Céria.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO PÓ OBTIDO APÓS A SÍNTESE

4.2.1 Resultados das análises térmicas ATD e TG.

Como relatado no procedimento experimental, as amostras obtidas pelos diferentes métodos de síntese foram caracterizadas com análises térmicas para determinar a temperatura de calcinação adequada para a eliminação da parte orgânica e elementos voláteis próprios dos processos de síntese. A figura 4.3 apresenta as curvas de ATD/TG para a amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtida pelo método de precipitação controlada. A curva TG, destacada em preto, evidencia uma primeira perda de massa de aproximadamente 6% desde a temperatura

ambiente até 200°C, que pode ser associada a perda de água residual devido à natureza dos reagentes. Outra perda de massa é observada até 500°C, podendo estar relacionada com a eliminação de material orgânico devido à evaporação do solvente e a decomposição do nitrato (González, 2013). No total a perda de massa para as amostras obtidas por precipitação controlada foi de aproximadamente 19%. A curva ATD apresenta um grande pico endotérmico em 750°C que possivelmente está associado formação da solução sólida. De acordo com a figura 4.3. conclui-se que a temperaturas superiores a 500°C foi eliminado o material orgânico das amostras. Conseqüentemente o processo de calcinação deve ser realizado acima desta temperatura para obtenção de soluções sólidas de céria codopada. Neste trabalho, as amostras foram tratadas a 550°C para assim garantir a total eliminação de produtos não desejados. Os outros sistemas codopados apresentaram análises térmicas semelhantes, com pequenas variações nas temperaturas do pico exotérmico e perdas similares de massa aos aqui apresentados.

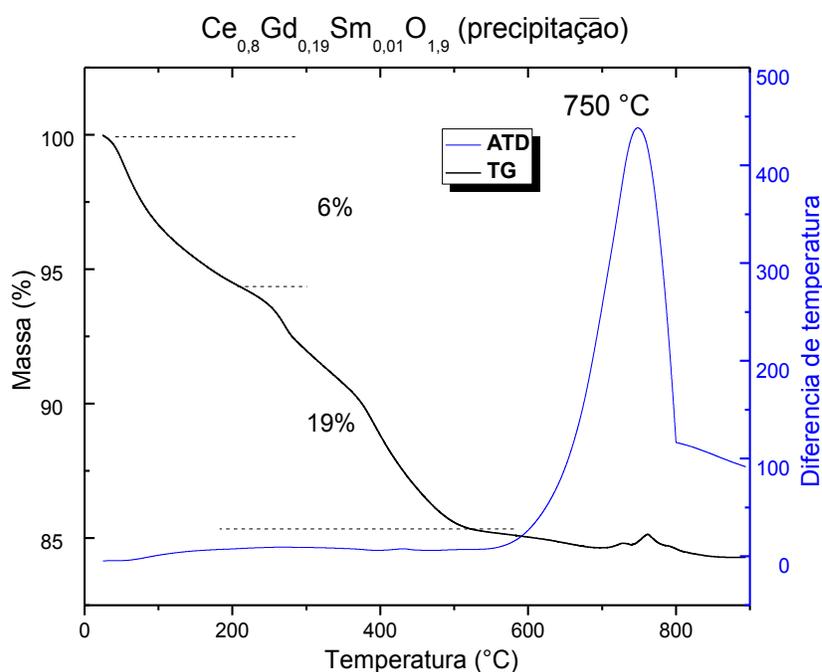


Figura 4.3. Curva ATD-TG para a amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtida pelo método de precipitação controlada.

A figura 4.4 apresenta as análises ATD-TG para a amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ sintetizada pelo método Pechini. Analisando-se esta figura, na curva TG (preta) é possível observar uma diminuição de 10% de massa em 100°C, associando-se este efeito à perda de água. Outra diminuição mais significativa de massa (65%) ocorre desde 350°C até 450°C, coincidindo

nesta faixa de temperatura com o primeiro pico exotérmico apresentado nas curvas ATD, sendo associadas estas mudanças à eliminação da parte orgânica da resina, (Gonzalez, 2013). Finalmente é alcançada a estabilidade da perda de massa após esta temperatura, indicando que os tratamentos térmicos podem ser feitos a partir de 450°C. Ao redor de 750°C é observado um segundo pico exotérmico que pode ser associado à formação da solução sólida. Os outros sistemas codopados pelo método de Pechini apresentaram análises térmicas semelhantes às da figura 4.4. Segundo os resultados das análises de ATD-TG realizados nas amostras após os diferentes métodos de obtenção foram determinadas as temperaturas para os tratamentos térmicos das amostras obtidas por precipitação controlada, 550°C durante 2 horas e as amostras obtidas por Pechini, 500°C durante duas horas.

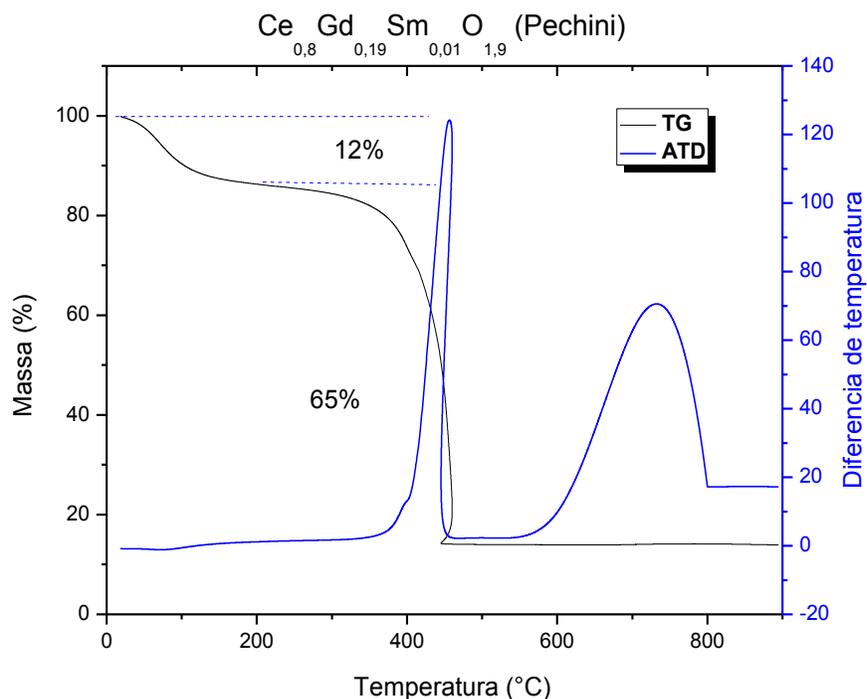


Figura 4.4. Curvas de ATD-TG para a amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtida pelo método Pechini.

4.2.2. Difractometria de Raios X

A técnica de difratometria de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nas amostras em pó após os devidos processos de calcinação, e obtidas pelos métodos síntese: Precipitação controlada e Pechini, como apresentado na figura 4.5(A) e 4.5(B) respectivamente, sendo possível observar que todos as composições ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$)) apresentam os picos principais de difração pertencentes ao óxido de céria, mostrando ausência de picos referentes a outras fases, obtendo-se como única fase a cúbica tipo fluorita.

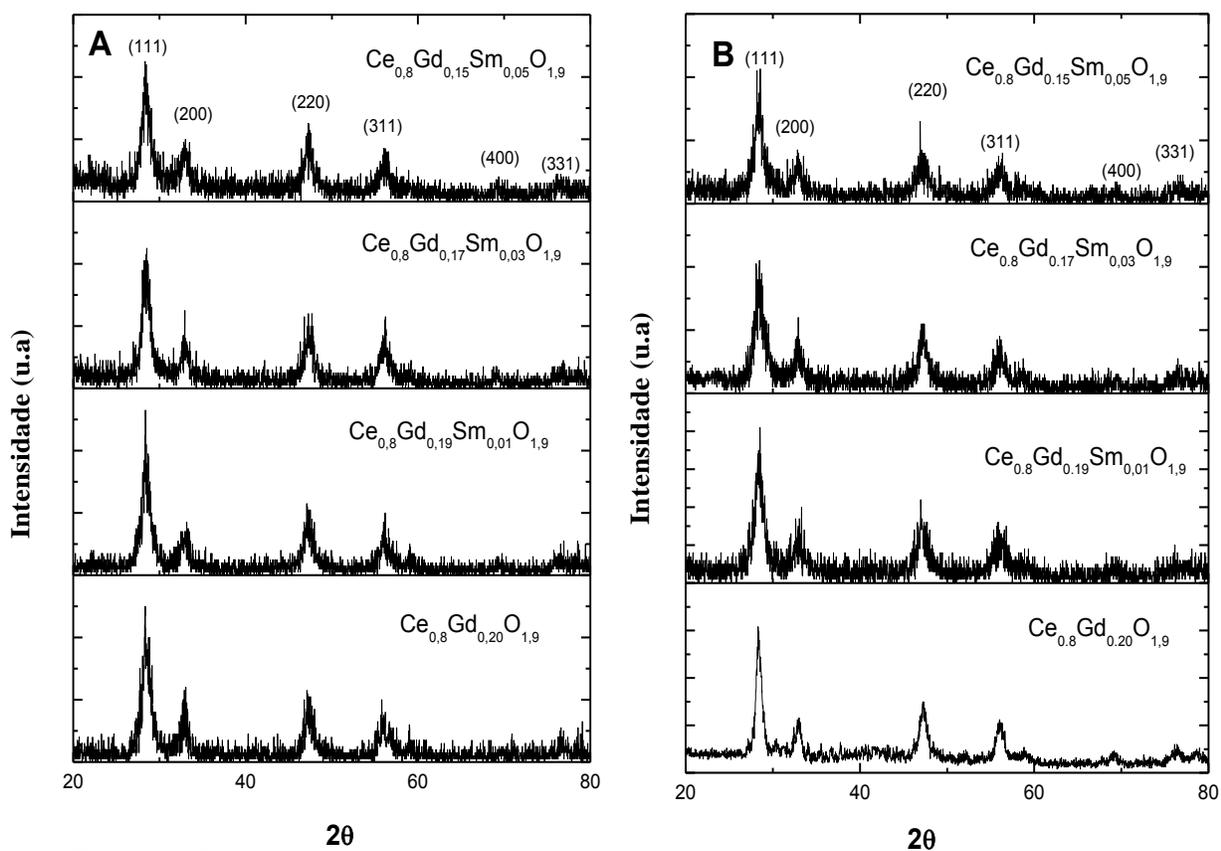


Figura 4.5. Difractogramas de raios X das amostras em pó obtidas por (A) Precipitação controlada (B) Pechini, após o processo de calcinação.

4.2.3. Adsorção gasosa (B.E.T.)

Os valores de área superficial das partículas estão apresentados na tabela 4.1, observando-se valores maiores de área de superfície específica nos pós obtidos pelo método Pechini, inferindo-se que este método tem a possibilidade de gerar pós com melhores propriedades microestruturais. Um aumento na área superficial pode ocasionar uma melhor reatividade entre as partículas, diminuindo assim a temperatura necessária para a densificação. Efeito que possivelmente minimizará as imperfeições tais como presença de poros, segregação de impurezas para as regiões de contorno e até mesmo o processo de redução Ce^{4+}/Ce^{3+} , que promove a expansão da rede cristalina favorecendo, assim, a formação de microtrincas (Souza, 2012)

Tabela 4.1. Área de superfície específica dos pós $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) sintetizados por Precipitação controlada e por Pechini.

Amostra	Área de superfície específica	Área de superfície específica
	(m^2/g)	(m^2/g)
	Precipitação controlada	Precipitação controlada
$Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$	$5,9978 \pm 0,1298$	$40,149 \pm 0,0162$
$Ce_{0,80}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$	$10,0292 \pm 0,1384$	$41,989 \pm 0,0184$
$Ce_{0,80}Gd_{0,17}Sm_{0,03}O_{1,9}$	$10,9240 \pm 0,0876$	$36,377 \pm 0,7790$
$Ce_{0,80}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$	$16,7360 \pm 0,3708$	$44,317 \pm 0,2147$

Não foram observadas variações significativas nos valores de área superficial de partículas com mudanças nas composições codopadas, no entanto, as variações significativas se apresentarem com os diferentes métodos de síntese, destacando-se os pós com maior área superficial de partículas, os obtidos por Pechini.

4.2.4. Análise granulométrica:

A análise granulométrica a laser dos pós obtidos pelos métodos de síntese permitiu a medição do tamanho médio de partícula e/ou aglomerados após o processo de moagem. A figura 4.6 apresenta a distribuição granulométrica da amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtida pelo método

de precipitação controlada, sem moagem (4.6.A) e com moagem, (4.6.B), observando-se que os tamanhos de aglomerados das amostras sem moagem são extremamente maiores com valores máximos de 21,5 μm , comparados com as amostras após o processo de moagem que apresentam tamanhos bimodais de 8,8 μm e 2,35 μm .

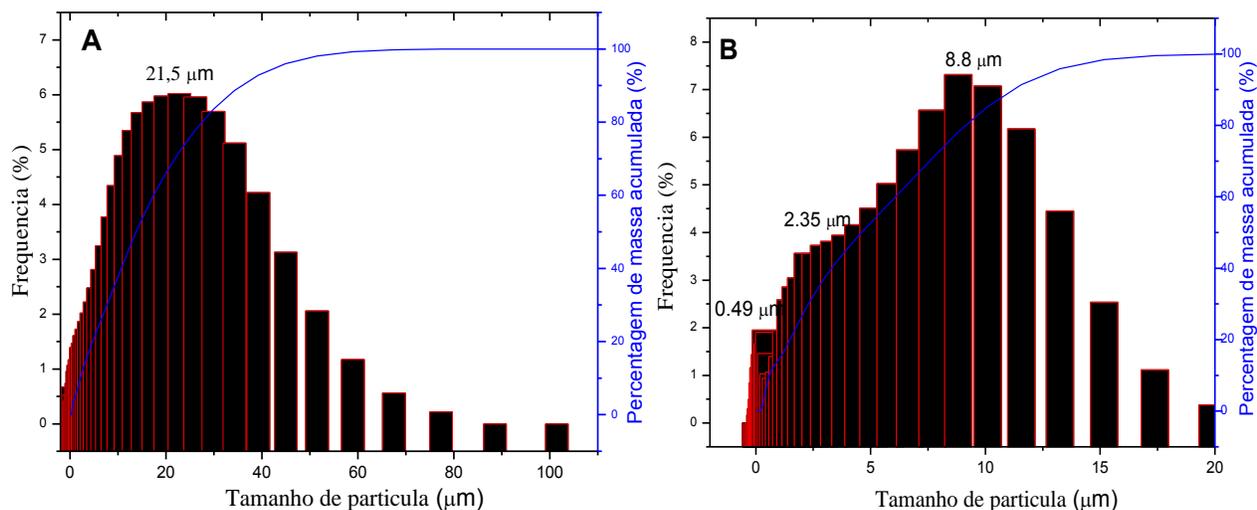


Figura 4.6. Análise granulométrica dos pós $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,19}\text{Sm}_{0,01}\text{O}_{1,9}$ obtidos pelo método de precipitação controlada e com tratamento térmico de 550°C. (A) sem moagem e (B) com moagem.

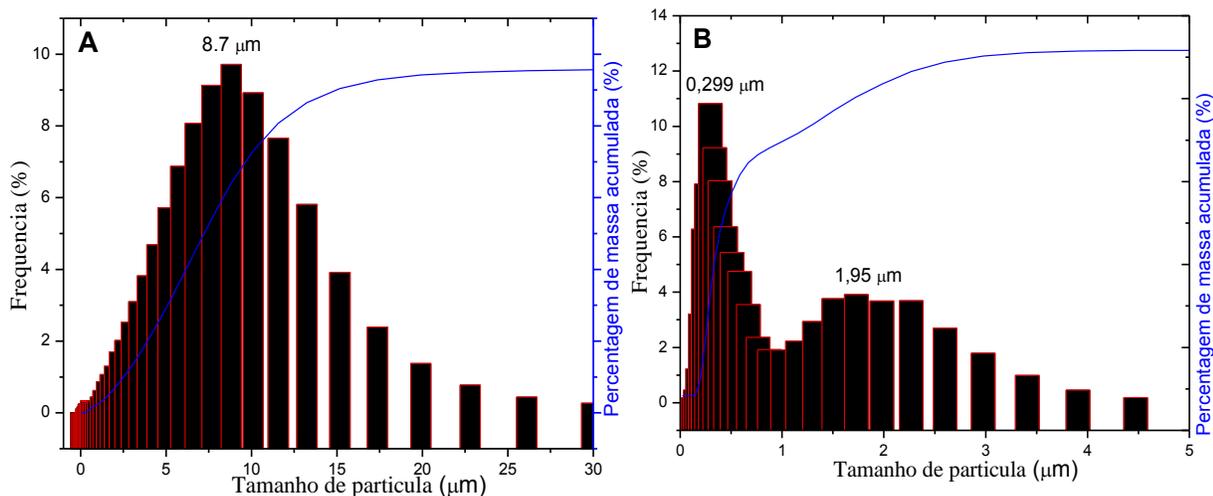


Figura 4.7. Análise granulométrica dos pós $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,19}\text{Sm}_{0,01}\text{O}_{1,9}$ obtidos pelo método de Pechini e com tratamento térmico de 500°C. (A) sem moagem e (B) com moagem.

A figura 4.7 apresenta a distribuição granulométrica das amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtidas pelo método de Pechini, mostrando em 4.7(A) a amostra sem moagem e na 4.7(B) a amostra após o processo de moagem, observando-se considerável diminuição no tamanho de partícula. Pode se constatar que os tamanhos máximos de aglomerado estão entre 0,299 μm e 1,95 μm , após a moagem apresentando resultados satisfatórios na redução dos aglomerados

Nas tabelas 4.2 e 4.3 estão indexadas as medianas dos tamanhos de partícula referentes aos pós obtidos por precipitação controlada e por Pechini logo depois da síntese, apresentando medianas de até 15 μm , e 7,7 μm respectivamente. Para reduzir o tamanho dos aglomerados e favorecer os processos de compactação na conformação dos eletrólitos, as amostras foram submetidas à mesma metodologia de moagem, sendo reduzidos os tamanhos de partícula de todos os sistemas. No entanto, os pós obtidos por precipitação controlada continuaram com tamanho grande, encontrando a mediana de tamanho de partícula de até 4,88 μm podendo-se inferir que a natureza do método precipitação controlada aqui empregado favoreça a obtenção de pós com grande tamanho de aglomerado.

Tabela 4.2. Mediana de tamanho partículas das amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x = 0,01; 0,03$ e $0,05$) sintetizados por Precipitação controlada e por Pechini sem moagem.

Amostras	Mediana de tamanho partículas (μm)	
	Precipitação controlada	Pechini
$Ce_{0,80}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$	13,7840	7,2101
$Ce_{0,80}Gd_{0,17}Sm_{0,03}O_{1,9}$	14,7165	7,7256
$Ce_{0,80}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$	15,5572	7,2101

Tabela 4.3. Mediana do tamanho de partículas das amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x = 0,01; 0,03$ e $0,05$) sintetizados por Precipitação controlada e por Pechini após a moagem.

Amostras	Mediana de tamanho partículas (μm)	
	Precipitação controlada	Pechini
$Ce_{0,80}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$	4,6082	0,4112
$Ce_{0,80}Gd_{0,17}Sm_{0,03}O_{1,9}$	4,8829	0,4048
$Ce_{0,80}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$	4,6318	0,4037

4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Após o processo de moagem, os pós foram observados com o microscópio eletrônico de varredura para avaliar de forma qualitativa o efeito da moagem na ruptura dos aglomerados formados nos pós após o processo de calcinação. As figuras 4.8 e 4.9. apresentam as micrografias dos pós de composição: $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtidos pelo método de precipitação controlada, e Pechini respectivamente, antes (A) e depois (B) do processo de moagem. As micrografias permitirem observar que o processo de moagem diminuiu consideravelmente o tamanho de aglomerado presente nos pós, destacando-se o tamanho menor apresentado pelos pós obtidos por Pechini. Os pós oriundos da precipitação controlada mantiveram a presença de alguns aglomerados mesmo após a moagem. Já os pós obtidos por Pechini não revelaram presença de aglomerados de tamanho considerável após a moagem. Estes resultados são coerentes com as análises granulométricas apresentadas nas tabelas 4.2 e 4.3. O mesmo efeito foi observado nas outras composições obtidas.

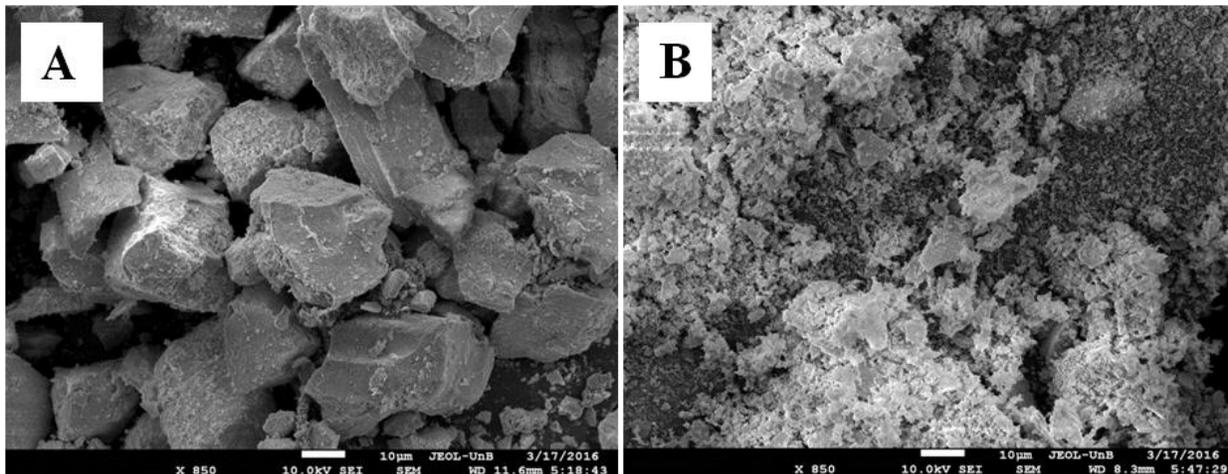


Figura 4.8. Micrografia de pós $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ sintetizados por precipitação controlada e tratados termicamente a $550^{\circ}C$ (2h) (A) sem moagem (B) com moagem.

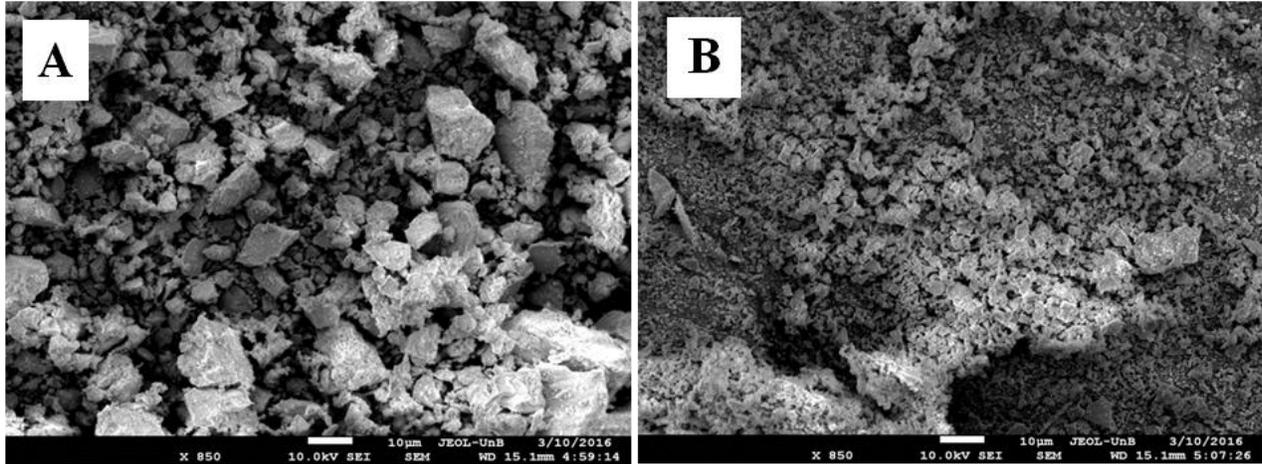


Figura 4.9. Micrografia de pós $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ sintetizados pelo método de Pechini e tratados termicamente a $500^{\circ}C$ (2h) (a) sem moagem (b) com moagem.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPACTADOS

4.3.1 Dilatometria

Antes da sinterização foram feitos estudos de dilatometria com o intuito de estudar as variações dimensionais dos corpos de prova frente ao aquecimento durante a sinterização e conhecer as regiões de temperaturas onde ocorrem mudanças significativas de contração, visando identificar o processo de sinterização mais adequado para os sistemas. Os ensaios foram realizados desde a temperatura ambiente até $1500^{\circ}C$, com patamar final de 4hrs. A figura 4.10 apresenta as curvas de retração linear de amostras obtidas pelo método de precipitação controlada, observando-se que a partir de aproximadamente $700^{\circ}C$ inicia-se uma retração apreciável, resultando numa contração de 12% para a amostra sem codopagem. Para a amostra codopada $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ ocorreu 14% de contração.

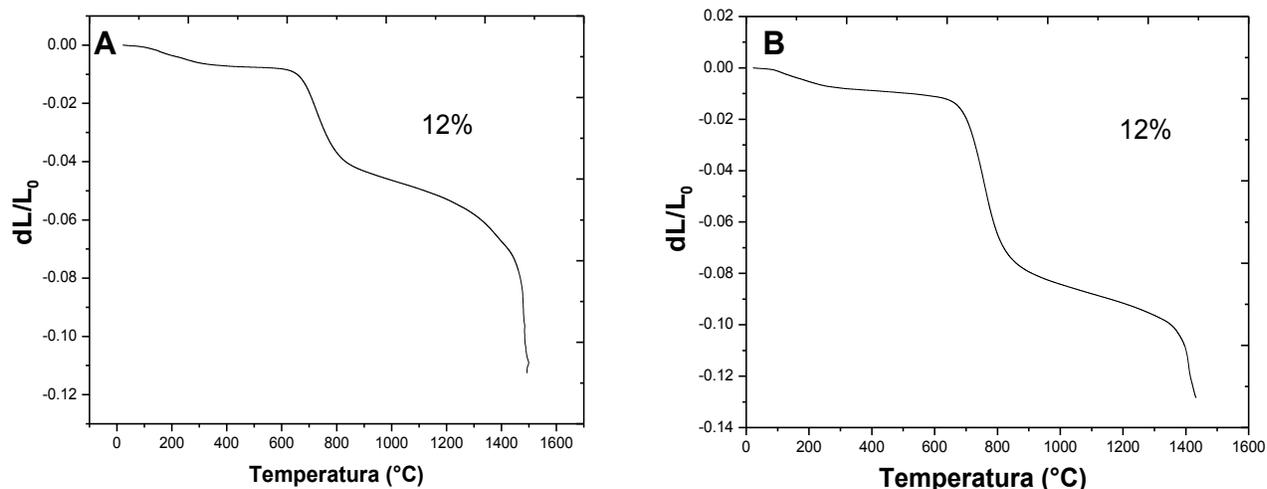


Figura 4.10. Curvas de retração linear de amostras obtidas pelo método de precipitação controlada após o processo de moagem. (A) $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,20}\text{O}_{1,9}$ sem codopagem e (B) $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,19}\text{Sm}_{0,01}\text{O}_{1,9}$ codopada.

A figura 4.11 apresenta os ensaios de dilatometria da amostra $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,19}\text{Sm}_{0,01}\text{O}_{1,9}$ obtida pelo método de Pechini, observando-se que a retração do sistema inicia-se em torno de 600°C , contraindo no final de ensaio um total de 22,5%.

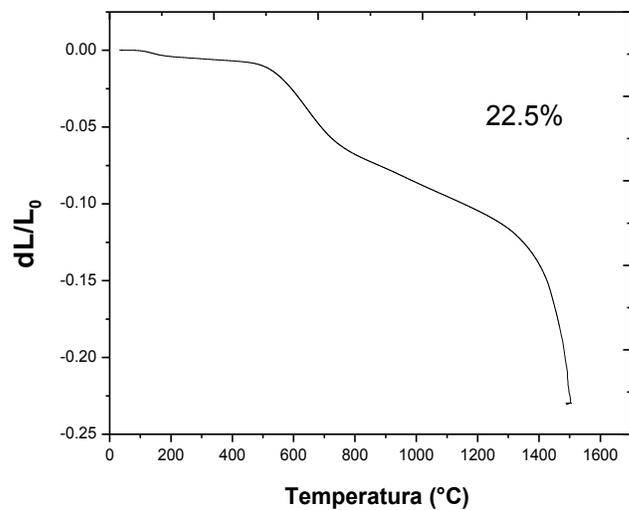


Figura 4.11. Curva de retração linear da amostra $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,19}\text{Sm}_{0,01}\text{O}_{1,9}$ obtida pelo método Pechini.

De acordo com as figuras 4.10 e 4.11 é possível afirmar que os sistemas requerem de elevadas temperaturas e extensos tempos de sinterização, já que na temperatura final de ensaio (1500°C) com patamar de 4 horas não são completados os processos de sinterização. Considerando-se que os sistemas obtidos no presente trabalho apresentam cinética lenta, seria necessário um aumento no tempo ou na temperatura de sinterização, em relação aos usados. As amostras obtidas pelo método de Pechini apresentaram uma retração máxima de 22,5%, resultado oriundo da maior área superficial observada para os pós sintetizados por este método.

Após a compactação e os estudos de dilatométrica, as amostras foram sinterizadas usando-se os métodos de sinterização tradicional e sinterização em duas etapas.

4.3.2 Determinação da densidade dos corpos de prova sinterizados

As densidades dos corpos de prova foram determinadas pelo método de Arquimedes. A tabela 4.4 apresenta as densidades relativas determinadas para os corpos de prova obtidos por precipitação controlada e Pechini de composição: $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x= 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$). É possível observar que os valores de densidade para as amostras obtidas pelo método de precipitação controlada são menores que as adequadas para aplicações em eletrólitos sólidos SOFC (92%). Conseqüentemente, neste trabalho os processos envolvidos no método precipitação controlada não favorecem na obtenção de eletrólitos sólidos densos baseados em céria. Da tabela 4.4 podemos notar como os valores de densidade para os corpos de prova sintetizados pelo método de Pechini melhoram consideravelmente pelos processos de sinterização em duas etapas.

Tabela 4.4. Densidades relativas (%) dos corpos de prova $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$), usando três rampas de sinterização.

Amostra	Precipitação controlada		Pechini	
	Sinterização tradicional	Duas etapas	Sinterização tradicional	Duas etapas
$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$	68,04	83,55	89,52	96,04
$Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$	73,78	87,65	90,03	97,35
$Ce_{0,8}Gd_{0,17}Sm_{0,03}O_{1,9}$	85,01	86,24	86,91	97,73
$Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$	82,34	87,07	88,23	97,05

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.3.3.1 Sinterização mediante o método tradicional

Os corpos de prova obtidos por precipitação controlada e por Pechini, sinterizados pelo método tradicional, 1500°C (2h) foram analisados mediante microscopia eletrônica de varredura para observar a porosidade dos eletrólitos. Observando a micrografia da figura 4.12 correspondente a amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ é possível concluir que os eletrólitos apresentam um alto grau de porosidade, resultado compatível com as densidades determinadas pelo método de Arquimedes. O tamanho médio de grão foi calculado usando uma análise estatística dos diâmetros dos grãos obtidos mediante o software imagej. A figura 4.13 apresenta a análise estatística da distribuição do tamanho de grão, observando-se alta homogeneidade nos tamanhos de grãos, obtendo-se para os pós obtidos por Pechini uma média de tamanho de 0,57 μ m e para a mesma composição obtida por precipitação controlada, um tamanho médio de 1,06 μ m.

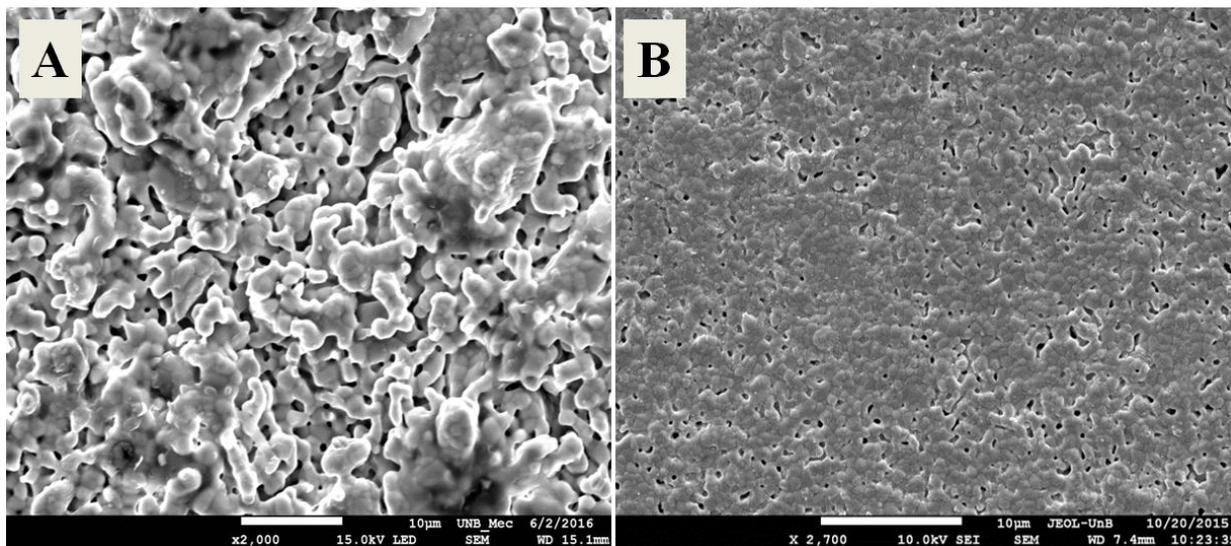


Figura 4.12. Microscopia eletrônica de varredura da amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtida por precipitação controlada (A) e por Pechini(B) sinterizadas pelo método tradicional.

A tabela 4.5. apresenta o resumo dos tamanhos médio de grão obtido nas outras composições. No anexo 2 se encontram as micrografias e os histogramas correspondentes as outras composições obtidas.

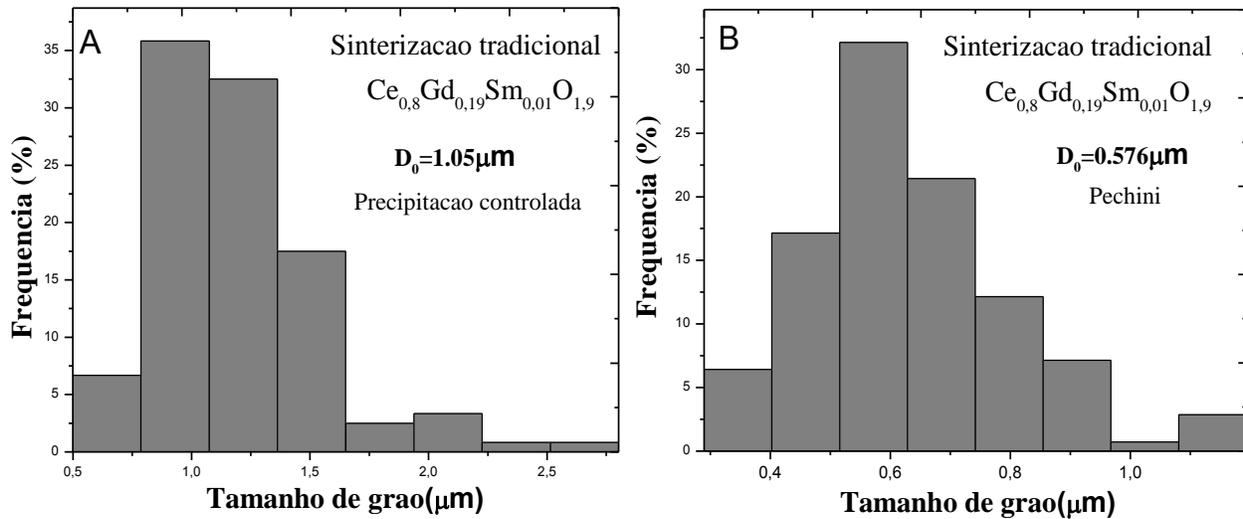


Figura 4.13. Análise estatística da distribuição de tamanho de grão do sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ sinterizado pelo método convencional obtida por precipitação controlada (A) e pelo método Pechini (B)

Tabela 4.5. Tamanho médio de grão das amostras sintetizadas por Precipitação controlada e por Pechini, e sinterizadas pelo método tradicional.

Amostra		Precipitação controlada	
		Média (μm)	Desvio padrão
1	$Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$	1,05	0,376
2	$Ce_{0,8}Gd_{0,17}Sm_{0,03}O_{1,9}$	1,071	0,362
3	$Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$	1,076	0,364
Amostra		Pechini	
		Média (μm)	Desvio padrão
1	$Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$	0,576	0,176
2	$Ce_{0,8}Gd_{0,17}Sm_{0,03}O_{1,9}$	0,548	0,169
3	$Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$	0,546	0,162

A Figura 4.14 apresenta as micrografias das amostras obtidas por precipitação controlada (A) e pelo método de Pechini (B), sinterizadas usando o método de sinterização em duas etapas, sendo observado que as amostras apresentam pouca porosidade. Todavia o tamanho de grão aumenta significativamente quando comparado com as amostras sinterizadas pelo método tradicional. Efetuando-se a comparação entre as micrografias das figuras 4.12 e 4.14, é possível concluir que o método de sinterização em duas etapas favoreceu a densificação das amostras

sintetizadas pelo método de Pechini, gerando um aumento no tamanho dos grãos e na densidade dos corpos de prova.

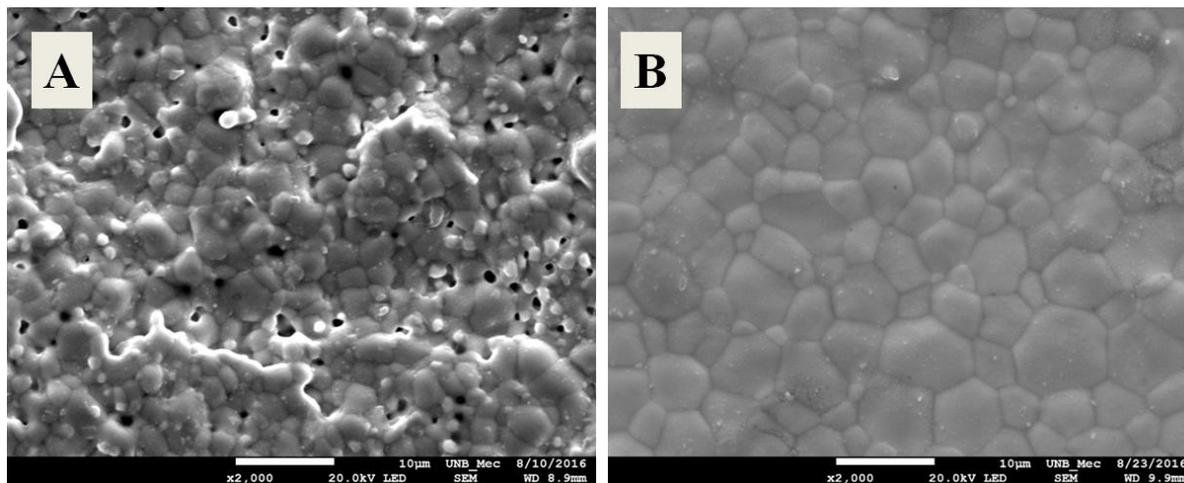


Figura 4.14. Microscopia eletrônica de varredura da amostra $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,19}\text{Sm}_{0,01}\text{O}_{1,9}$ obtida por precipitação controlada (A) e pelo método Pechini (B).

Na figura 4.15 são apresentados histogramas correspondentes à análise estatística do tamanho médio do grão do eletrólito $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,19}\text{Sm}_{0,01}\text{O}_{1,9}$ após o método de sinterização em duas etapas, mostrando que o sistema obtido por precipitação controlada apresenta tamanho médio de $2,78\mu\text{m}$, ao passo que para os eletrólitos obtidos por Pechini, apresenta tamanho médio de $3,81\mu\text{m}$. A tabela 4.5 apresenta o resumo dos tamanhos médios encontrados para as outras composições. Analisando-se os valores compreendidos nas tabelas 4.5 e 4.6 é possível observar que os sistemas apresentam um significativo crescimento de grão nos sistemas sinterizados em duas etapas, causado pelos altas temperaturas e longos tempos de temperatura empregados. Conclui-se que o tamanho médio do grão dos sistemas obtidos não apresentou variações importantes com o teor de dopantes. No entanto, as alterações significativas foram observadas com as mudanças nos tratamentos térmicos de sinterização e no método de obtenção empregado, resultados concordantes com os apresentados por Araujo,(2011).

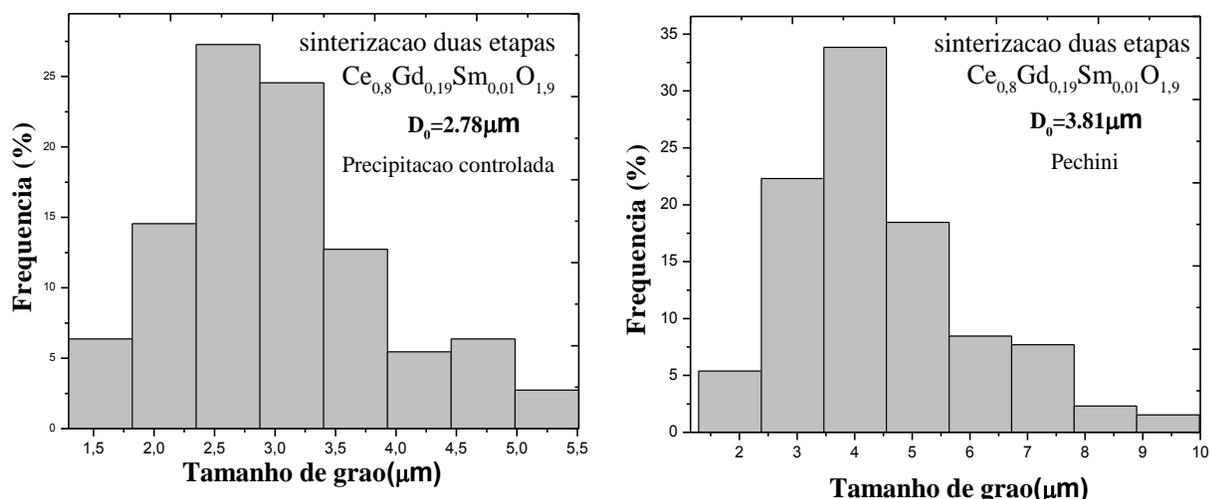


Figura 4.15. Análise estatística da distribuição de tamanho de grão do sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ sinterizado em duas etapas, obtido por precipitação controlada (A) e pelo método Pechini (B).

Tabela 4.6. Tamanho médio de grão das amostras sintetizadas por Pechini e precipitação controlada, sinterizadas mediante o método em duas etapas.

Amostra		Precipitação controlada	
		Media (μm)	Desvio padrão
1	$Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$	2,78	0,859
2	$Ce_{0,8}Gd_{0,17}Sm_{0,03}O_{1,9}$	2,63	0,857
3	$Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$	2,65	0,869
Amostra		Pechini	
		Media (μm)	Desvio padrão
1	$Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$	3,81	1,02
2	$Ce_{0,8}Gd_{0,17}Sm_{0,03}O_{1,9}$	3,66	1,51
3	$Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$	3,65	1,75

4.3.4. Difractometria de raios X

Os corpos de prova sinterizados com o método tradicional apresentado na rampa 1, (1500°C durante 2h) foram analisados usando difratometria de raios X para determinação das fases cristalinas formadas após os processos de sinterização. Os difractogramas correspondentes aos sistemas $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) obtidos pelo método de precipitação controlada (figura 4.16.A) e Pechini (4.16.B), contém a fase cúbica do tipo fluorita, apresentando os picos principais de difração do óxido de céria (PDF 34-0394) em todas as amostras. A indicação da presença de uma única fase nos difractogramas sugere que os óxidos dopantes

entraram em solução sólida na estrutura do CeO_2 . Os difratogramas apresentam a fase cúbica fluorita em todas as amostras, embora sejam observados pequenos deslocamentos nos picos de difração com variação da composição sem apresentar deformações na estrutura. As alterações nos ângulos correspondentes aos picos de difração são causadas pela substituição de átomos de cério pelos átomos de Sm^{3+} e Gd^{3+} , variando assim os parâmetros de rede com cada composição.

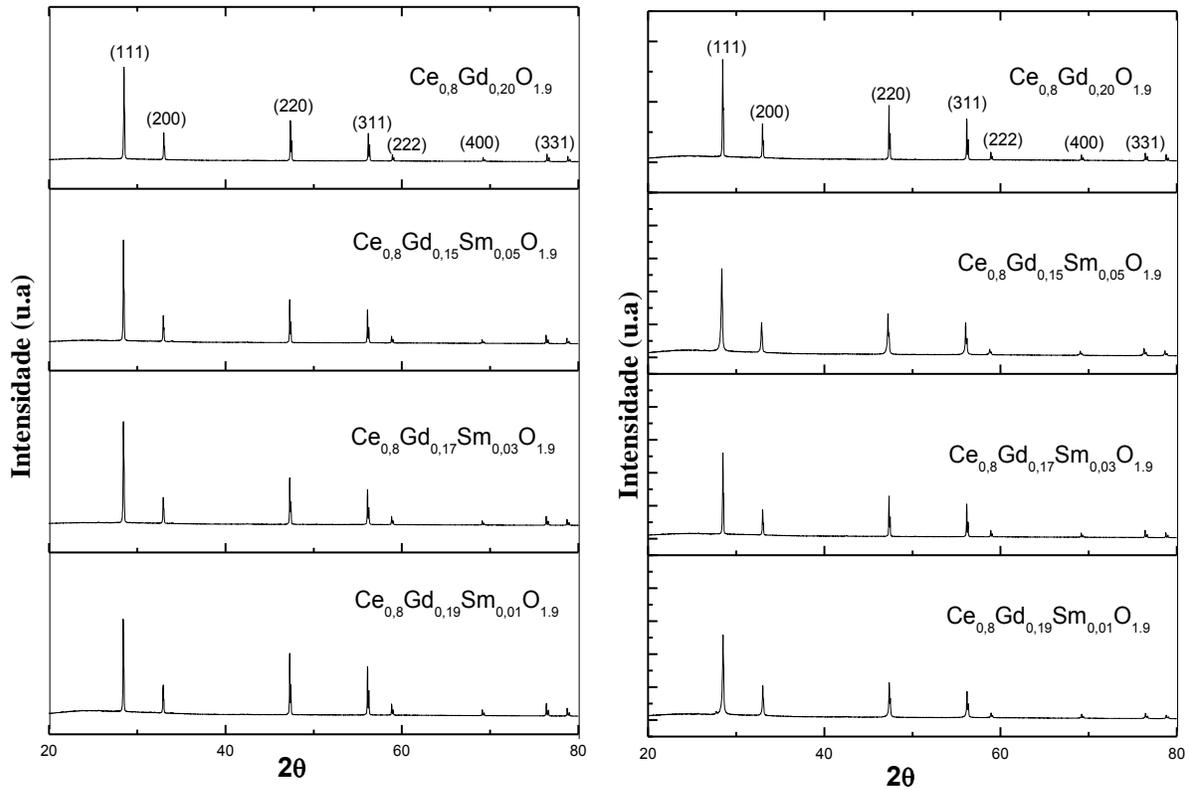


Figura 4.16. Difratogramas de raios X de eletrólitos sinterizados a 1500°C (2h), obtidos pelos métodos (A) Precipitação controlada (B) Pechini.

Usando os dados dos padrões de difração foram calculados os parâmetros de rede dos sistemas sinterizados, onde o valor de 2θ referente dos picos foi utilizado para cálculo da distância interplanar a partir da lei de Bragg. (Araujo, 2011). A figura 4.17 apresenta a variação do parâmetro de rede com o aumento do teor de codopagem dos sistemas sinterizados, onde pode-se observar que os parâmetros de rede aumentam com a adição de segundo aditivo em relação ao sistema $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, variando levemente com os aumentos da codopagem, mostrando que as adições de outros cátions na estrutura do óxido de cério promovem a expansão na rede cristalina, como reportado por Dikmen et al, (2010) e Guan, (2008). Estes autores sugerem que o aumento do teor de dopantes aumenta o parâmetro de rede, estando em

concordância com o trabalho reportado por Fu, (2008), que apresenta aumentos no parâmetro de rede com adições de Sm_2O_3 . Na pesquisa de Araujo,(2011) reporta-se que os trabalhos que empregam os óxidos de gadolínio e de samário como dopante e codopante não apresentaram redução na distorção da rede com a codopagem, mesmo sem alterar a concentração total de dopantes.

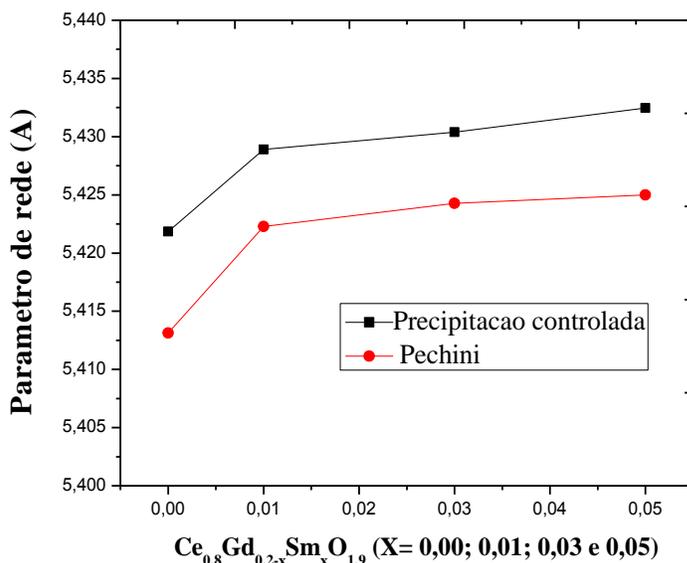


Figura 4.17. Parâmetros de rede dos sistemas $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) sinterizados.

Na figura 4.17 é observado que os sistemas obtidos por precipitação controlada apresentam parâmetros de rede maiores que as amostras obtidas por Pechini, colocando em evidencia que o método de precipitação controlada aqui empregado favorece maiores mudanças estruturais na ceria dopada e codopada. As variações no parâmetro de rede para uma mesma composição com diferentes métodos de síntese observados no presente trabalho foram encontradas em outras pesquisas, no trabalho de Kim et al, (2013) os autores apresentam a obtenção por combustão, precipitação, hidrotermal de óxidos baseados em ceria de composições $\text{Re}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{C}_{2-\delta}$ e $\text{Re}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{C}_{2-\delta}$, com $\text{Re} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$, encontrando mudanças nos parâmetros de rede numa mesma composição, no entanto, obtida por diversos métodos de síntese. No trabalho de Souza (2008) são apresentados diferentes parâmetros de rede do sistema $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,20}$ obtido por síntese hidrotérmica, sol gel e combustão. De acordo com o fato apresentado pode-se concluir que variações nos métodos químicos de obtenção causam mudanças estruturais diferentes numa mesma composição, de esse modo, o método de síntese poderia ser um

parâmetro determinante nas propriedades de transporte dos sistemas, influenciando assim nas características condutoras do material.

4.3.5 Espectroscopia de impedância:

A condutividade dos eletrólitos sólidos foi avaliada por meio de impedância complexa. O equipamento usado nesta caracterização, o solartron 1260, fornece os valores de resistência R , sendo necessário utilizar a equação 4.1 para cálculo da resistividade do material ρ . A equação 4.1 usa as dimensões da amostra medida, tais como área A do eletrodo e espessura l do eletrólito.

$$\rho = \frac{R.A}{l} [\Omega.cm]. \quad [4.1]$$

A figura 4.18 mostra o diagrama típico de Nyquist correspondente à amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ sintetizada pelo método Pechini e sinterizada pelo método tradicional. Na análise deste tipo de material, os semicírculos encontrados em altas frequências geralmente são atribuídos à resistência no interior do grão (R_G) e os semicírculos encontrados em frequências intermediárias se associam à resistividade do contornos de grão (R_{CG}). Já os semicírculos a baixas frequências são associados à resistividade do eletrodo (R_{EI}). A figura 4.18 apresenta o diagrama em diferentes temperaturas de ensaio, 285 e 310°C, observando-se uma diminuição da resistividade com o aumento da temperatura, colocando em evidência o comportamento termicamente ativado característico deste tipo de materiais.

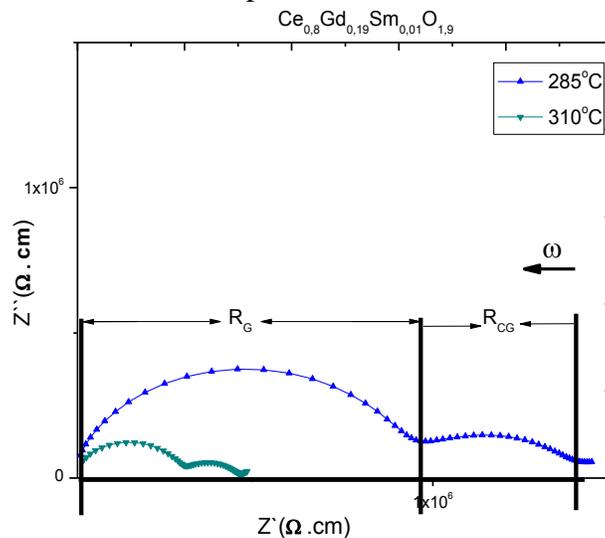


Figura 4.18. Diagramas de Nyquist da amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ em diferentes temperaturas.

As figuras 4.19 e 4.20 apresentam os diagramas de Nyquist em 310°C para as amostras de todas as composições sintetizadas tanto pelo método Pechini quanto por precipitação controlada respectivamente, mostrando as resistividades dos eletrólitos sinterizados pelo método tradicional e pelo método em duas etapas. Observa-se que o sistema $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ obtido pelos dois métodos de síntese exibe maior resistividade em relação aqueles que foram codopados. Observa-se também que com o aumento da codopagem ocorre a diminuição do diâmetro dos semicírculos correspondentes à resistividade, tanto no interior dos grãos quanto nos contornos de grão para os sistemas obtidos por Pechini, embora, para os eletrólitos obtidos por precipitação controlada esse efeito não é tão evidente.

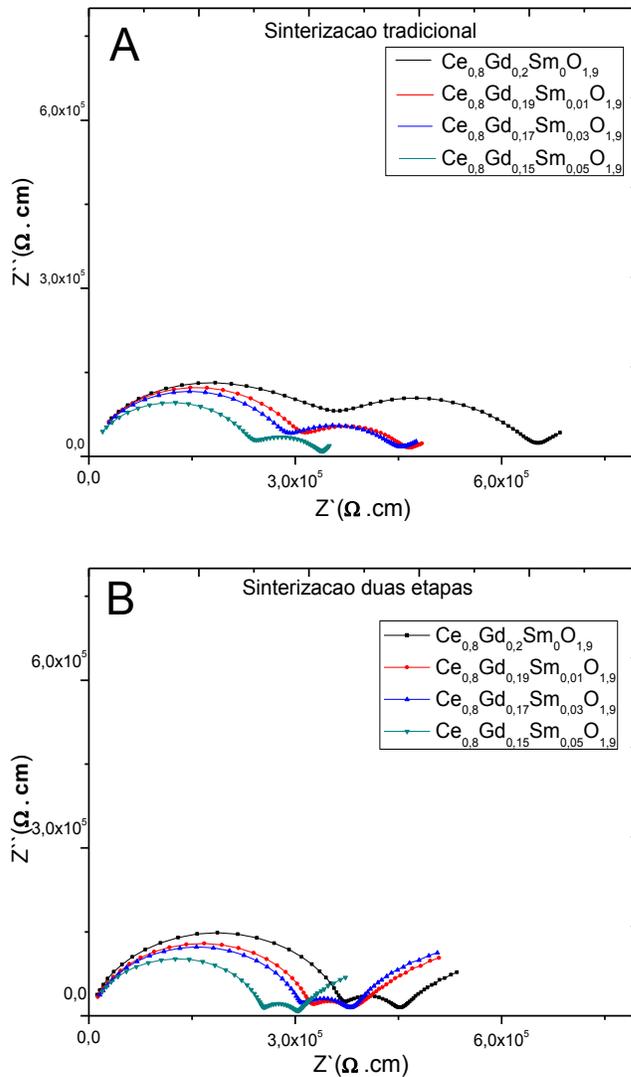


Figura 4.19. Diagramas de Nyquist das amostras $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) a 310°C obtidas pelo método Pechini.

No trabalho de Araujo e Souza (2013) foram produzidos sistemas de céria codopados com samária pelo método de mistura simples de óxidos, com composições CeO_2 -10mol% Gd_2O_3 -xmol% Sm_2O_3 ($0 \leq x \leq 2$), encontrando-se nos diagramas de Nyquist efeito resistivo no interior dos grãos e contornos de grão similares aos encontrados no presente trabalho, além de se obter valores semelhantes de resistividades.

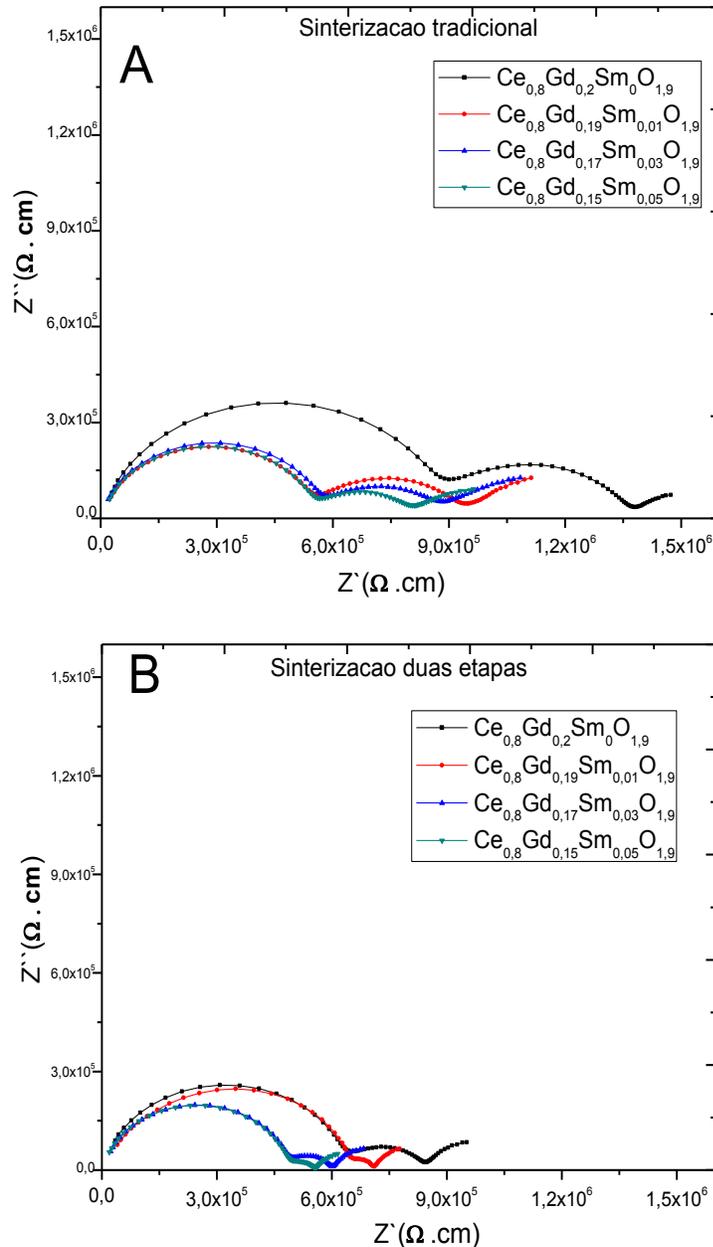


Figura 4.20. Diagramas de Nyquist das amostras $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) a 310°C obtidas por precipitação controlada.

Na figura 4.21 são mostrados os diagramas de Nyquist correspondentes ao sistema que apresentou menores valores de resistividade, o $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$ sintetizado pelos dois métodos estudados. As curvas obtidas comprovam a efetividade da sinterização pelo método de duas etapas na redução da resistividade nos contornos de grão. O mesmo efeito foi observado nas outras codopagens

Os diagramas de Nyquist apresentados na figura 4.21 fazem uma comparação das resistividades do sistema com maior codopagem: $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$ obtido por Pechini e precipitação controlada utilizando as vias de sinterização mencionados anteriormente. Nestes diagramas fica demonstrado que os eletrólitos sólidos obtidos mediante Pechini apresentam resistividades menores quando comparadas com as resistividades apresentadas pelos sistemas obtidos por precipitação controlada, efeito relacionado às características morfológicas dos pós inerentes a cada método de síntese utilizado. A figura 4.21 exhibe os sistemas com igual composição, obtidos, no entanto, por diferentes métodos de síntese, apresentando diferenças notórias nos valores de resistividade. Pode-se inferir que as características que fazem particular cada método de obtenção influenciam nas propriedades do produto final, como reportado no trabalho de Souza et al (2012) que afirma que eletrólitos sólidos $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ sintetizados por diferentes métodos de síntese apresentam diferenças nas condutividades, mesmo tendo a mesma composição. O autor empregou o método modificado da precipitação homogênea, e a variação consistiu no uso de diferentes solventes, tais como álcool etílico, álcool isopropílico e álcool terc-butílico e o método de mistura de óxidos. Mediante espectroscopia de impedância ficou evidenciado que a mudança de solvente causou consideráveis diferenças nos diâmetros relativos às resistividades correspondentes aos grãos e aos contornos de grão, observando-se maiores resistividades para amostras sintetizadas usando como solvente o álcool terc-butílico. O autor conclui que apesar de que a resistividade dos grãos ser uma propriedade intrínseca de cada material, pode variar dependendo de fatores extrínsecos, como impurezas, porosidade e fases precipitadas.

Além disso, fazendo-se uma comparação dos sistemas de mesma composição e obtidos mediante o mesmo método de síntese mas sinterizadas mediante métodos diferentes observa-se nas figuras 4.21 que a sinterização em duas etapas favoreceu a redução significativa do diâmetro do semicírculo correspondente a resistividade dos contornos de grão, fato que possivelmente vai

influenciar positivamente na condutividade total. Este efeito está associado à maior densificação obtida na dupla sinterização, reduzindo de maneira substancial a porosidade dos contornos de grão. As resistividades no interior dos grãos não variam significativamente com as mudanças nos processos de sinterização

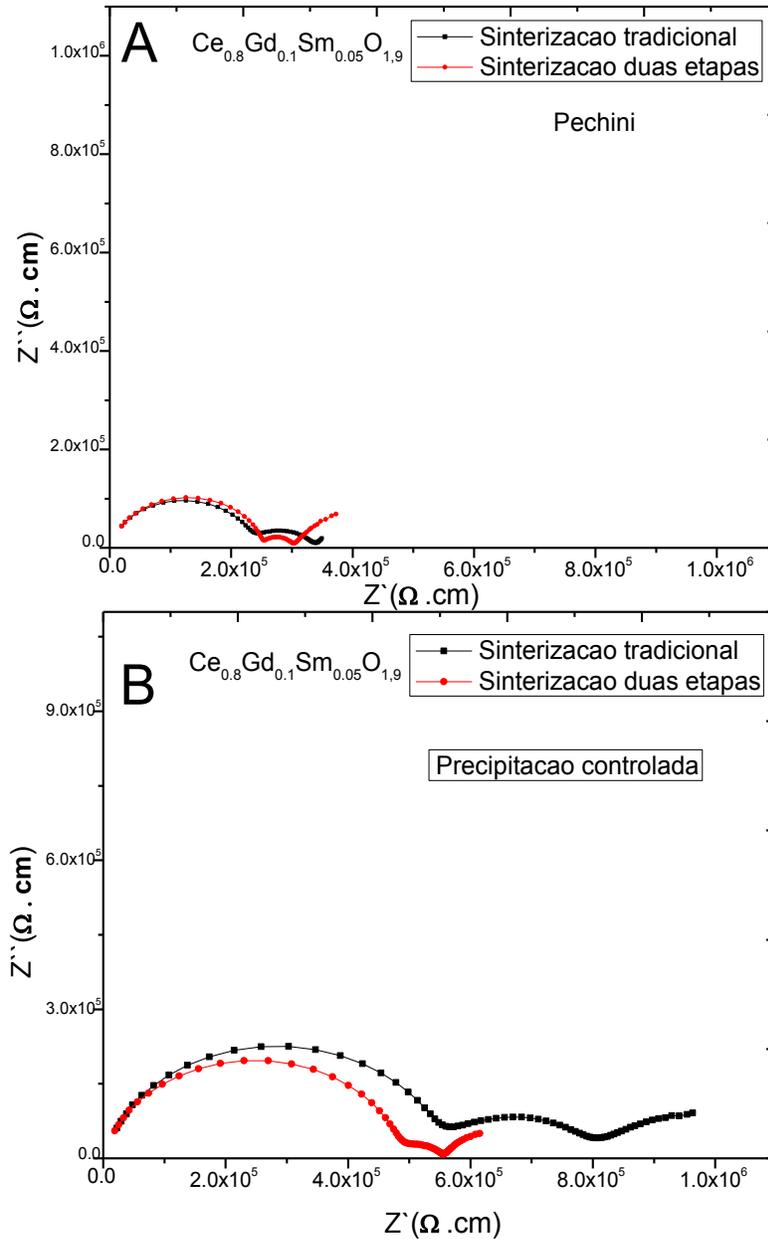


Figura 4.21. Diagramas de Nyquist a 310°C das amostras $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_{1.9}$ obtidas pelos métodos de Pechini (A) e precipitação controlada (B) sinterizados usando a sinterização tradicional e sinterização em duas etapas.

As condutividades iônicas (σ), no interior dos grãos, de contorno de grão e a total, foram calculadas usando a equação 4.2, que relaciona a resistividade encontrada na equação 4.1.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} [\Omega \cdot cm]^{-1} [S \cdot cm^{-1}] \quad [4.2]$$

As condutividades totais em função da temperatura mostradas na figura 4.22 colocam em evidência o comportamento termicamente ativado destes sistemas, sendo observado que a condutividade aumenta com o aumento da temperatura de ensaio, ressaltando que a partir de 340°C são apresentados aumentos consideráveis de condutividade, destacando-se os sistemas codopados, especialmente o sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$.

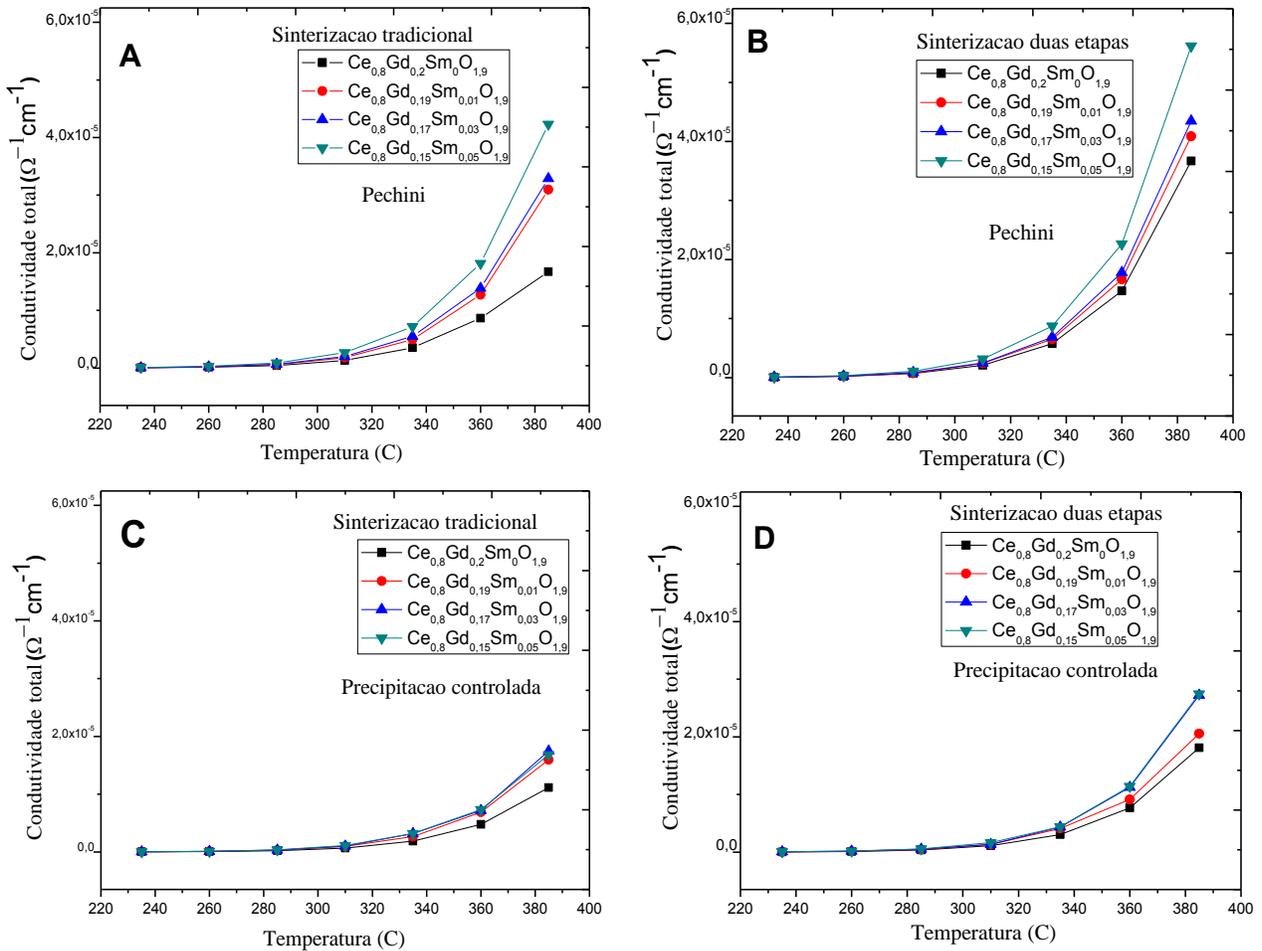


Figura 4.22. Condutividade total em função com a temperatura para as amostras obtidas pelos métodos de Pechini (A) e (B) e precipitação controlada (C) e (D) sinterizadas usando a sinterização tradicional e sinterização em duas etapas.

Os gráficos tipo Arrhenius foram construídos plotando-se o logaritmo decimal da condutividade multiplicada pela temperatura $\text{Log}(\sigma.T) [K.\Omega^{-1}.cm^{-1}]$, em função do inverso da temperatura absoluta $1000/T (K^{-1})$. A figura 4.23 apresenta os gráficos de Arrhenius da condutividade no interior dos grãos das amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) obtidas pelos métodos de Pechini (A,B) e precipitação controlada (C,D). Observa-se que as condutividades no interior dos grãos das amostras são influenciadas pelo método de síntese, no entanto variações nos processos de sinterização não apontam mudanças significativas de condutividade nos sistemas codopados.

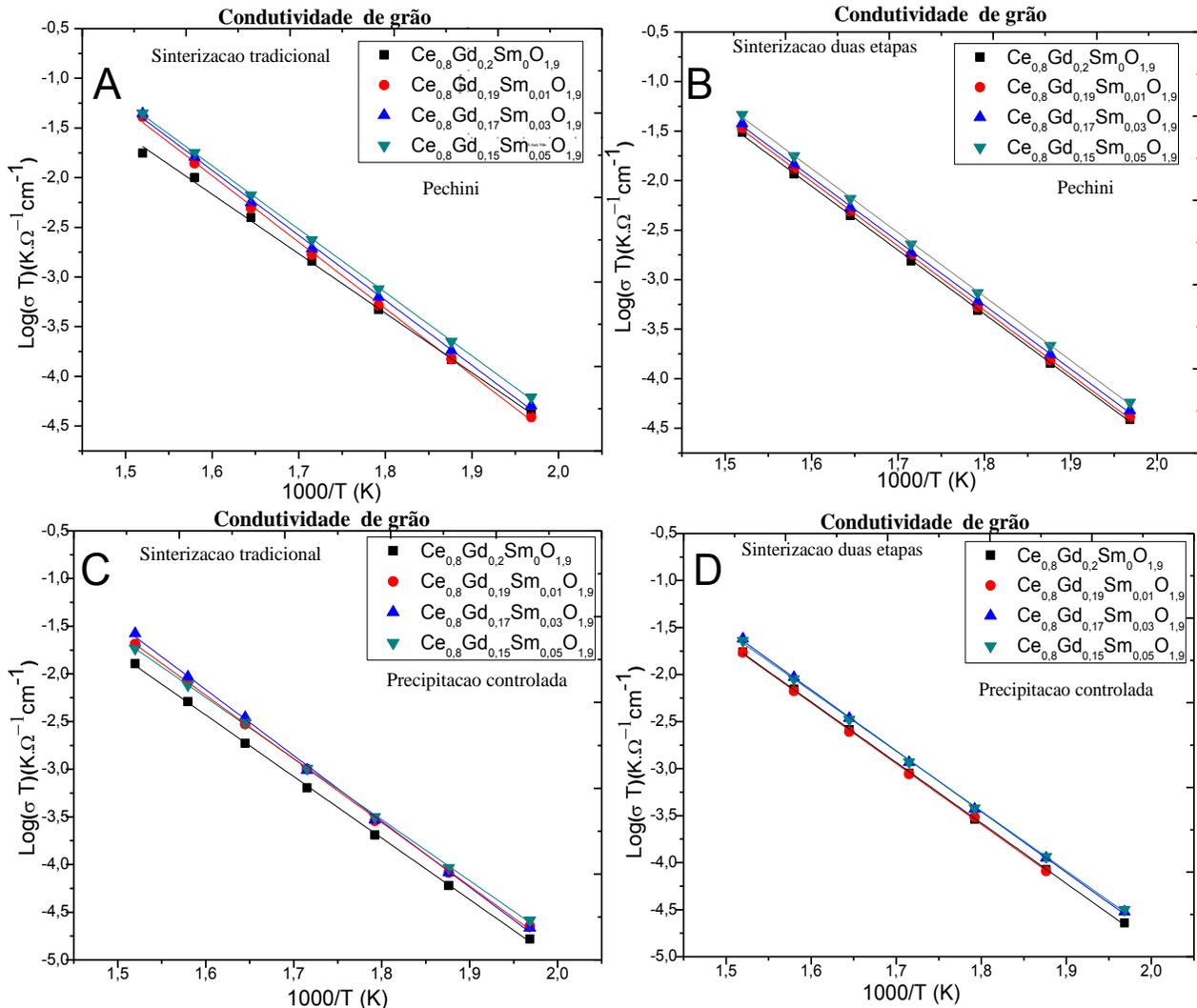


Figura 4.23. Gráficos de Arrhenius da condutividade no interior dos grãos das amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) obtidas pelos métodos de Pechini (A, B) e precipitação controlada (C,D).

É reportado na pesquisa de Guo e Waser, (2006), que os contornos de grão de um condutor iônico estão compostos pelo núcleo do contorno de grão e duas zonas de carga espacial adjacentes, sendo estruturalmente as zonas de carga espacial parte do grão (cristalograficamente iguais aos grãos), porém eletricamente são parte dos contornos de grão. Sendo observado que para o óxido de cério, no núcleo dos contornos de grão são acumuladas algumas vacâncias de oxigênio induzidas na dopagem, e para a compensação de cargas no interior dos contornos de grão, cátions dopantes migram para as zonas de cargas espaciais. De acordo com o fato exposto anteriormente é importante analisar a influência da codopagem na condutividade nos contornos de grão.

Os gráficos tipo Arrhenius dos contornos de grão da figura 4.24 apresentam aumentos de condutividade nas amostras codopadas, efeito que pode estar relacionado ao fato que a codopagem com samária modificou o balanço de cargas do sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$, nos contornos de grão, deduzindo-se que a codopagem diminuiu a segregação dos cátions dopantes nas zonas de carga, causando uma redução da espessura destas zonas de carga espacial, influenciando positivamente na condução iônica nesta região.

Conclui-se finalmente que a condutividade nos contornos de grão é favorecida com o aumento da percentagem de codopante, observando-se conseqüentemente maiores valores de condutividade nos contornos de grão da amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$ quando comparada com a amostra sem codopagem $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$. Fica também demonstrada a maior eficácia as amostras obtidas pelo método Pechini.

Para comparar os efeitos dos diferentes métodos de sinterização empregados, nas condutividades dos grãos e dos contornos de grão, foram realizadas as curvas de Arrhenius da figura 4.25 e 4.26, correspondentes ao sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtido por Pechini e precipitação controlada respectivamente. As curvas apresentadas nas figuras 4.25 e 4.26 apresentam que a condutividade do grão não apresenta mudanças significativas com variações no processo de sinterização, embora as condutividades dos contornos de grão tenham sido afetadas por estas diferenças, gerando significativas melhoras nos contornos de grão para os sistemas sinterizados pelo método em duas etapas. Aquelas variações na condutividade do grão e do contorno de grão tiveram o mesmo efeito nos sistemas obtidos por Pechini e precipitação

controlada. O anexo 3 apresenta as figuras correspondentes a condutividade do grão e do contorno de grão das outras composições.

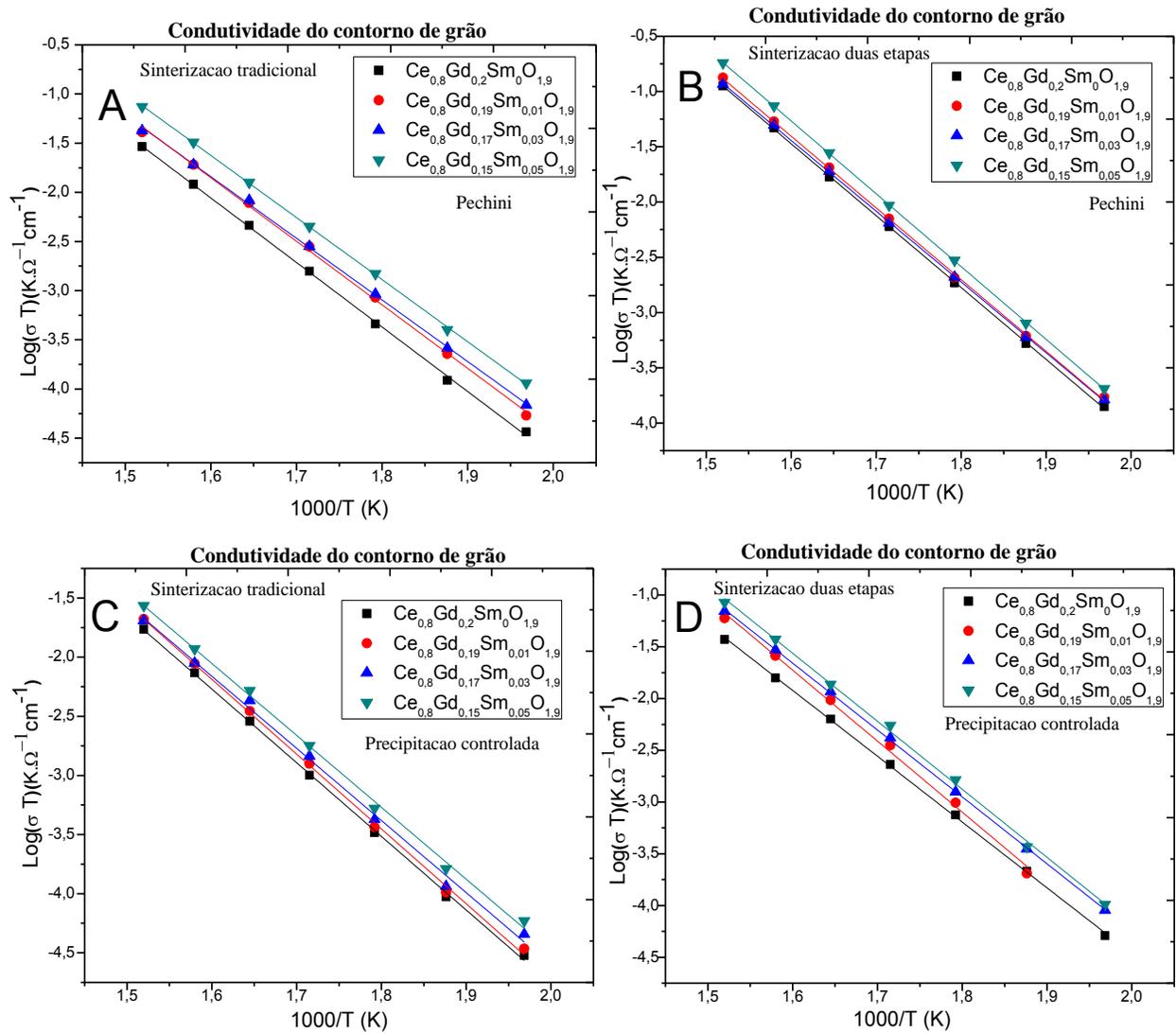


Figura 4.24. Gráficos de Arrhenius da condutividade no contorno dos grãos das amostras $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1.9}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) Obtidas pelos métodos de Pechini (A, B) e precipitação controlada (C,D).

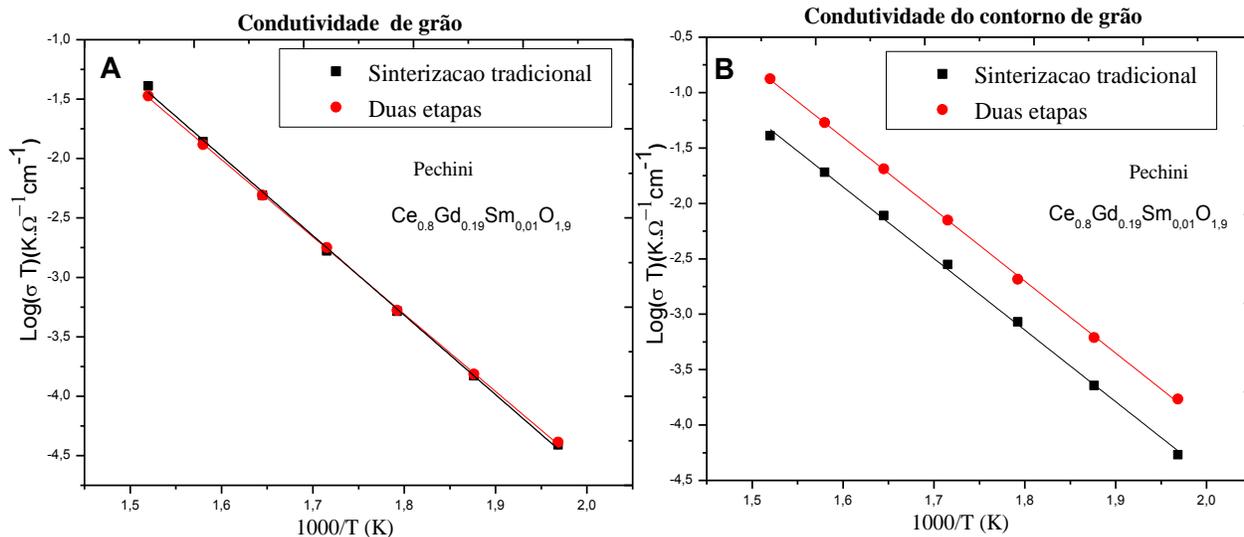


Figura 4.25. Gráficos de Arrhenius da condutividade do grão (A) e do contorno de grão (B) do sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtido por Pechini e sintetizado pelo método tradicional e em duas etapas.

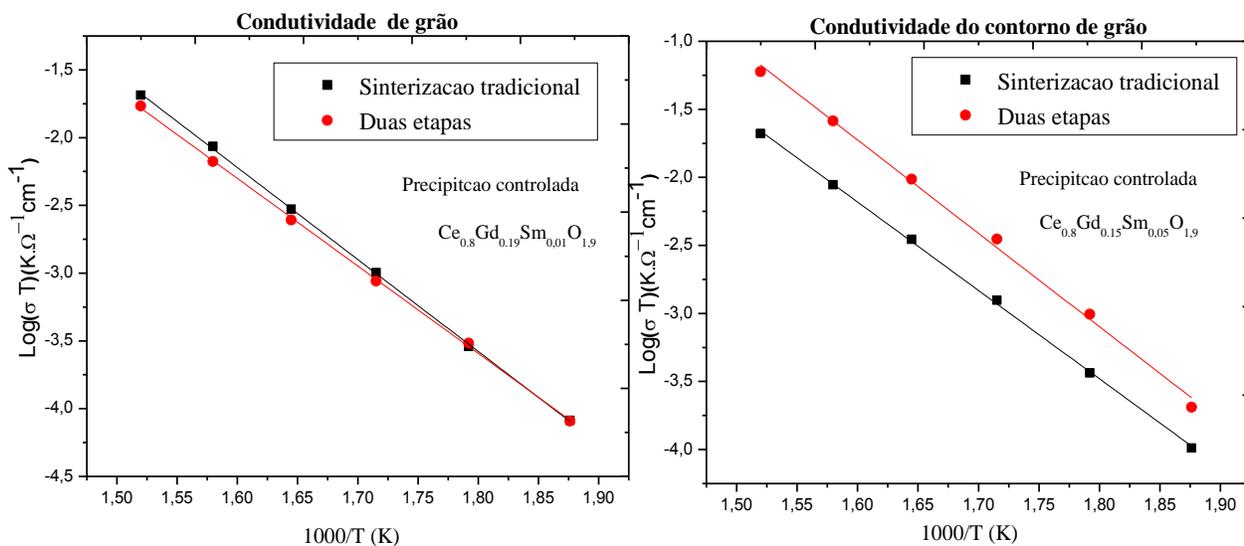


Figura 4.26. Gráficos de Arrhenius da condutividade do grão (A) e do contorno de grão (B) do sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$ obtido por Precipitação controlada e sintetizado pelo método tradicional e em duas etapas.

As figuras 4.27 e 4.28 apresentam as curvas de Arrhenius da condutividade total dos eletrólitos $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) para os sistemas sintetizados por precipitação e Pechini respectivamente, apresentando com o símbolo * os dados extrapolados. Observa-se nestas figuras que a condução total dos sistemas tem forte influência da condutividade no interior dos grãos. Como era de esperar, a condutividade total é favorecida pelo processo de sinterização em duas etapas para os sistemas sintetizados pelos dois métodos, destacando-se os obtidos pelo método Pechini.

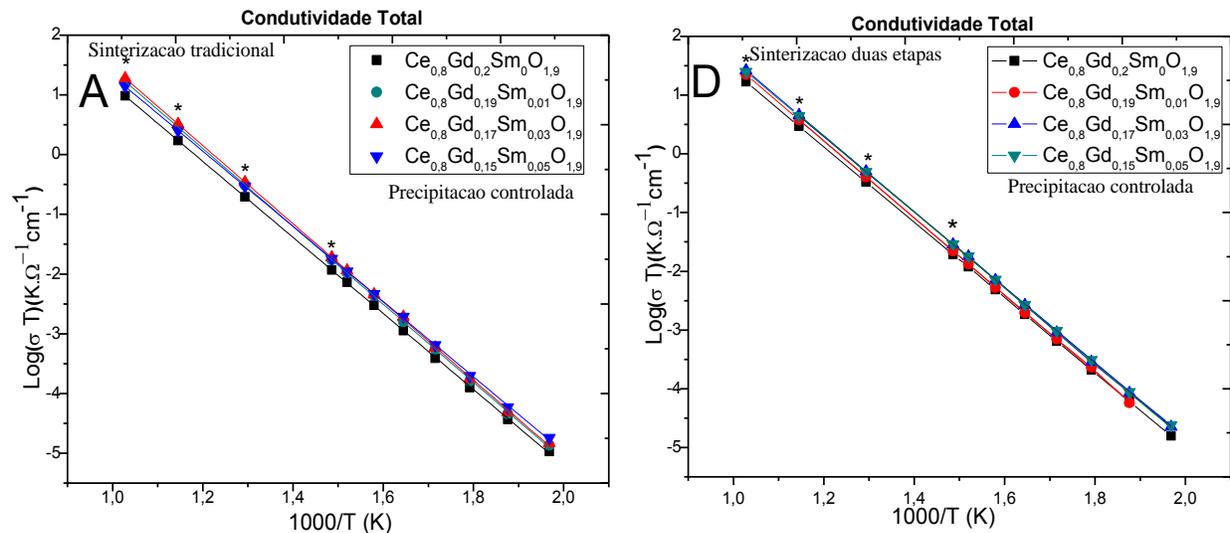


Figura 4.27. Gráficos de Arrhenius da condutividade total das amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) Obtidas por precipitação controlada.

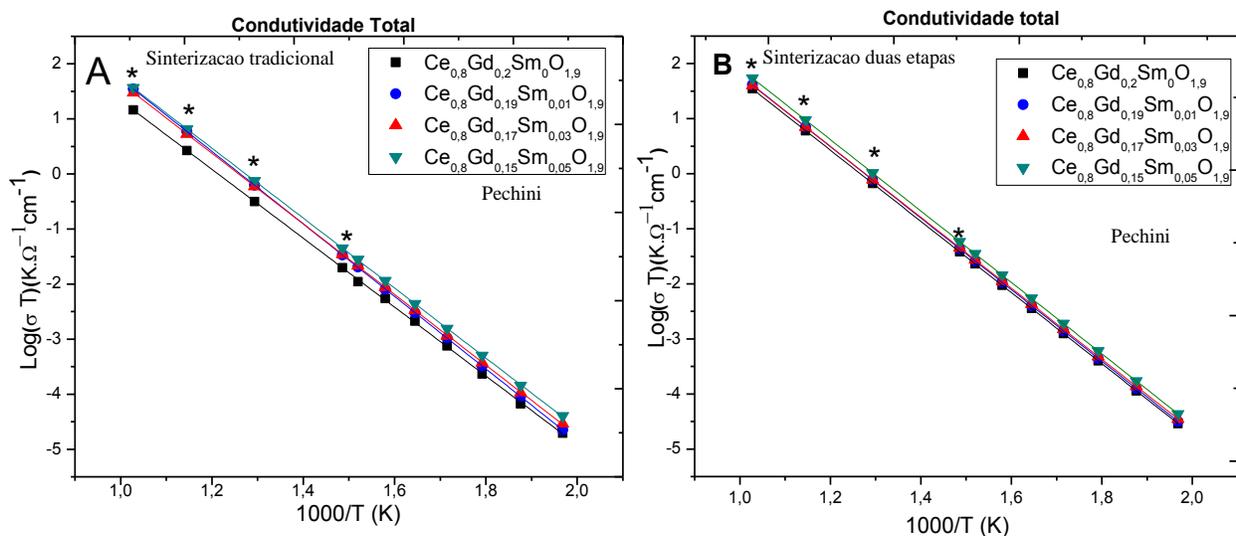


Figura 4.28. Gráficos de Arrhenius da condutividade total das amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) obtidas por Pechini

Os ensaios de espectroscopia de impedância foram realizados na faixa de temperatura 230-385°C, sendo necessário para efeitos de comparação com a literatura, extrapolar os dados nas temperaturas 500, 600 e 700°C (faixa de operação das células a combustível) partindo das curvas tipo Arrhenius da condutividade total. Nas tabelas 4.7 e 4.8 são apresentadas as condutividades obtidas em 385°C e as condutividades correspondentes as temperaturas extrapoladas(*), observou-se que o método Pechini se destacou pelos maiores valores de condutividade obtidos em qualquer condição, particularmente na composição Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}.

Tabela 4.7. Condutividade total X 10⁻² S.cm⁻¹ dos sistemas Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9} (x =0,00; 0,01; 0,03 e 0,05) obtidos por precipitação controlada incluindo os dados extrapolados (*).

Composição		Sinterização convencional			
		X 10 ⁻² S.cm ⁻¹			
		385°C	500°C*	600°C*	700°C*
1.	Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9}	0,00111	0,0253	0,196	0,989
2.	Ce _{0,8} Gd _{0,19} Sm _{0,01} O _{1,9}	0,00157	0,0402	0,329	1,731
3.	Ce _{0,8} Gd _{0,17} Sm _{0,03} O _{1,9}	0,00175	0,0448	0,370	1,960
4.	Ce _{0,8} Gd _{0,15} Sm _{0,05} O _{1,9}	0,00168	0,0380	0,288	1,426
		Sinterização duas etapas			
1.	Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9}	0,00181	0,0427	0,337	1,722
2.	Ce _{0,8} Gd _{0,19} Sm _{0,01} O _{1,9}	0,00202	0,0522	0,434	2,302
3.	Ce _{0,8} Gd _{0,17} Sm _{0,03} O _{1,9}	0,00272	0,0649	0,522	2,706
4.	Ce _{0,8} Gd _{0,15} Sm _{0,05} O _{1,9}	0,00275	0,0637	0,504	2,571

Tabela 4.8. Condutividade total $\times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ dos sistemas $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) obtidos por Pechini incluindo os dados extrapolados (*).

Composição		Sinterização convencional			
		$\times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$			
		385°C	500°C(*)	600°C(*)	700°C(*)
1.	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$	0,00167	0,0408	0,305	1,492
2.	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,19}\text{Sm}_{0,01}\text{O}_{1,9}$	0,00310	0,0770	0,605	3,102
3.	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,17}\text{Sm}_{0,03}\text{O}_{1,9}$	0,00329	0,0804	0,673	3,601
4.	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$	0,00422	0,0967	0,749	3,762
		Sinterização duas etapas			
1.	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$	0,00366	0,086	0,691	3,576
2.	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,19}\text{Sm}_{0,01}\text{O}_{1,9}$	0,00408	0,099	0,808	4,224
3.	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,17}\text{Sm}_{0,03}\text{O}_{1,9}$	0,00434	0,101	0,805	4,138
4.	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$	0,00561	0,133	1,078	5,614

Para comparar os valores de condutividade obtidos no presente trabalho, foi realizado um breve resumo de outros trabalhos que obtêm eletrólitos sólidos de céria duplamente dopados com óxidos de samário e gadolínio, e obtidos por diferentes métodos, podemos destacar o trabalho de Wang et al. (2005), obtiveram sistemas codopados $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ($x=0,00; 0,05; 0,10; 0,15$) e $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ($x=0,00; 0,05; 0,10; 0,15$) pelo método de citratos, reportando a maior condutividade, $0,046 \text{ S.cm}^{-1}$, obtida no sistema $\text{Ce}_{0,85}\text{Gd}_{0,10}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,92}$, em 973 K com $y=0,05$, sendo. No trabalho de Fu, (2008) empregaram o processo de combustão induzida por micro-ondas para obter os sistemas de fórmula química $\text{Ce}_{0,8}(\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x)\text{O}_{1,90}$ $x= 0; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$, obtendo como melhor amostra sem codopagem, $\text{Ce}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}\text{O}_{1,90}$, apresentando condutividade $\sigma_{850^\circ\text{C}} = 0,051 \text{ S.cm}^{-1}$. Dickman et al. (2010) sintetizaram pelo método de síntese hidrotermal, eletrólitos sólidos baseados em CGD codopados com Gd^{3+} , Bi^{3+} , Sm^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} destacando-se o sistema codopado com Sm, $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,18}\text{Sm}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$ com valores de condutividade $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 2,88 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. No trabalho reportado Stojmenovic, (2015) obtiveram

soluções sólidas de CeO₂ com um ou mais óxidos de terras raras (Yb₂O₃, Sm₂O₃ e Gd₂O₃), usando os métodos de síntese de nitrato de glicina modificado e (MGNP) a reação de autopropagação a temperatura ambiente (SPRT) obtendo melhores valores de condutividade no sistema Ce_{0,8}Sm_{0,08}Gd_{0,12}O_{2-d}, $\sigma_{700^{\circ}\text{C}} = 2,14 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ e $1,92 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, para os métodos SPRT e MGNP, respectivamente.

Comparando as condutividades extrapoladas da tabela 4.8 com a revisão bibliográfica contida na tabela 4.9 sobre eletrólitos sólidos de céria com a adição de dos dopantes Gd³⁺ e Sm³⁺ pode-se concluir que os sistemas obtidos no presente trabalho apresentam boas condutividades, obtendo valores dentro da faixa, ou em alguns casos até maiores que os reportados na literatura anteriormente. Também pode-se destacar a eficácia do método Pechini porque permite a obtenção de eletrólitos sólidos com condutividades maiores que o método de precipitação controlada.

Tabela 4.9. Condutividade total obtida em outras pesquisas de materiais codopados.

Referência	Melhor composição	Temperatura (°C)	Condutividade ($\times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$)
Mogensen, (2000)	Ce _{0,80} Gd _{0,20} O _{1,90}	800	5,59
Wang et al (2005)	Ce _{0,85} Gd _{0,10} Sm _{0,05} O _{1,92}	700	4,6
Zhang et al (2006)	Ce _{0,80} Gd _{0,15} O _{1,90}	700	4,19
Wojciech (2008)	Ce _{0,85} Gd _{0,075} Sm _{0,075} O _{1,92}	700	5,1
Fu, (2008)	Ce _{0,80} Gd _{0,20} O _{1,90}	850	5,1
Dickman et al(2010)	Ce _{0,8} Gd _{0,18} Sm _{0,02} O _{2-δ}	700	2,88
Stojmenovic (2015)	Ce _{0,8} Sm _{0,08} Gd _{0,12} O _{2-d}	700	2,14
			1,92

Outro aspecto importante é a energia de ativação (E_a), que representa a energia mínima necessária que o material precisa para conduzir. A energia de ativação pode ser determinada pela inclinação das curvas tipo Arrhenius, fazendo uso da equação (4.3):

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{-E_a}{KT}\right)} \quad [4.3]$$

onde σ é a condutividade, σ_0 fator pré-exponencial, K constante de Boltzmann, T temperatura absoluta. Na tabela 4.10 são apresentadas as energias de ativação calculadas para o grão, contornos de grão e totais de todas as amostras obtidas nesta pesquisa.

Tabela 4.10. Energias de ativação (eV) calculadas nas amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ (x = 0,00; 0,01; 0,03 e 0,05)

Composição	Sinterização convencional			Sinterização duas etapas		
	Grão	Contorno	Total	Grão	Contorno	Total
Precusores poliméricos Pechini						
$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$	1,19± 0,10	1,30±0,02	1,24±0,002	1,28±0,05	1,29±0,03	1,28±0,04
$Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$	1,30±0,09	1,28±0,10	1,27±0,009	1,29±0,04	1,29±0,06	1,29±0,04
$Ce_{0,8}Gd_{0,17}Sm_{0,03}O_{1,9}$	1,29±0,09	1,24±0,07	1,30±0,004	1,28±0,05	1,27±0,03	1,28±0,04
$Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$	1,29± 0,07	1,25±0,04	1,26±0,010	1,30±0,01	1,30±0,04	1,29±0,04
Precipitação controlada						
$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$	1,26±0,05	1,28±0,04	1,26±0,02	1,26±0,10	1,30±0,07	1,27±0,01
$Ce_{0,8}Gd_{0,19}Sm_{0,01}O_{1,9}$	1,31±0,19	1,28±0,06	1,29±0,02	1,21±0,16	1,31±0,10	1,30±0,02
$Ce_{0,8}Gd_{0,17}Sm_{0,03}O_{1,9}$	1,28±0,04	1,28±0,06	1,30±0,03	1,21±0,12	1,27±0,05	1,28±0,015
$Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$	1,30±0,11	1,26±0,05	1,25±0,02	1,24±0,07	1,28±0,05	1,27±0,013

No trabalho de Winck, (2015) sintetizou-se pelo método de precursores poliméricos Pechini os sistemas $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Gd_xO_{1,9}$ (X = 0; 0,05; 0,1), obtendo-se valores de energia de ativação nas amostras codopadas ao redor de 1,1eV. A explicação para este comportamento baseou-se na diferença de valência do cátion da céria com a valência dos cátions empregados como dopantes, pois no momento da dopagem foi introduzida uma concentração de defeitos na estrutura, sendo assim mais provável que a redução da mobilidade das vacâncias aniônicas seja responsável pelo

aumento no valor da energia de ativação. No trabalho de Susuki et al. (2002), com $\text{CeO}_2:20\text{Gd}$ são reportados valores de energia de ativação na faixa de 1,13-1,36eV. Os autores concluíram que a energia de ativação da condutividade iônica diminui com o aumento do tamanho do grão. Este efeito está provavelmente relacionado com o aumento da segregação de impurezas nas regiões de contorno de grão causado pela diminuição do tamanho de grão.

Os valores de energia de ativação da condutividade apresentados na tabela 4.10 não apresentam modificações significativas para os grãos, os contornos de grão, nem na total, com as variações de parâmetros empregados nesta pesquisa, tais como método de síntese e processo de sinterização. Pode-se inferir que este mecanismo de condução, ou seja, os valores de energia de ativação dependem da natureza do material escolhido ou da estequiometria empregada. A dopagem com os dois cátions Sm^{3+} e o Gd^{3+} de raio diferente do Ce^{+4} , além de introduzir vacâncias de oxigênio, provavelmente causa também mudanças estruturais que favorecem a formação de defeitos. Ocorreria uma associação destes cátions dopantes com vacâncias de oxigênio, impedindo que estas participem do processo de condução. Com energia de ativação maior que a reportada na literatura, pois para eletrólitos sólidos deste sistema deve ser $\sim 1\text{eV}$, os eletrólitos sólidos obtidos no presente trabalho $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) apresentam uma adequada condutividade na faixa de temperatura requerida para utilização deste material como eletrólitos sólidos de células a combustível, como apresentado nas tabelas 4.7 e 4.8.

4.3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

A avaliação microestrutural em escala atômica é de fundamental importância para definir a rota de processamento adequada para confecção de materiais cerâmicos de alto desempenho, usados em células a combustível de óxido sólido (SOFC), tendo em vista que a condutividade iônica nestes materiais cerâmicos é determinada pelo transporte de íons O^{2-} através da estrutura. Alguns aspectos microestruturais são determinantes na difusão destes íons, podendo existir regiões com características diferentes da matriz, tais como poros, fases secundárias, impurezas, dentre outras, promovendo, assim, um bloqueio aos portadores de carga, tornando o sistema mais "resistivo" (Souza, 2012). Foi utilizada neste trabalho a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), para estudar o arranjo estrutural das partículas,

buscando observar os planos cristalográficos expostos na superfície e a presença de agrupamentos de defeitos e nanodomínios. As imagens obtidas nestas análises foram correlacionadas aos resultados de condutividade apresentados anteriormente.

Nas amostras de eletrólitos sólidos baseados em céria obtidos neste trabalho, foram avaliadas as microestruturas da amostra sem codopagem ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$) e da amostra de maior percentagem de codopagem com samária ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$), com o intuito de observar diferenças estruturais causadas pela adição de outro cátion na estrutura. As amostras escolhidas para este exame por microscopia de transmissão foram as que apresentaram maiores condutividades, ou seja, as sintetizadas pelo método de precursores poliméricos Pechini e sinterizadas pelo método em duas etapas.

Para análise das composições dos eletrólitos sólidos em estudo, utilizou-se a técnica de Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) efetuando-se mapeamentos que permitiram estudar a distribuição na matriz dos elementos Ce, Gd e Sm que compõem as amostras. As figuras 4.29 e 4.30 apresentam as imagens HRTEM em campo escuro (DF) da borda analisada e os mapeamentos supracitados, sendo a figura 4.29 o sistema sem codopagem $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e a figura 4.30 a amostra com maior percentagem de codopagem $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$.

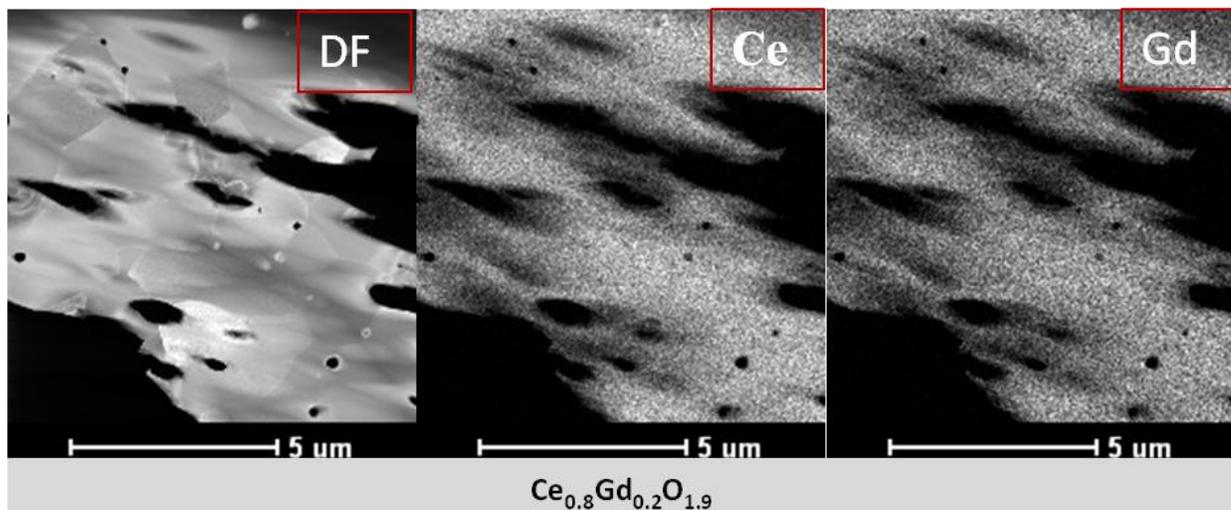


Figura 4.29. Mapeamento por EDS da borda da amostra $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, contendo a região a ser analisada e as respectivas distribuições dos elemento Ce e Gd.

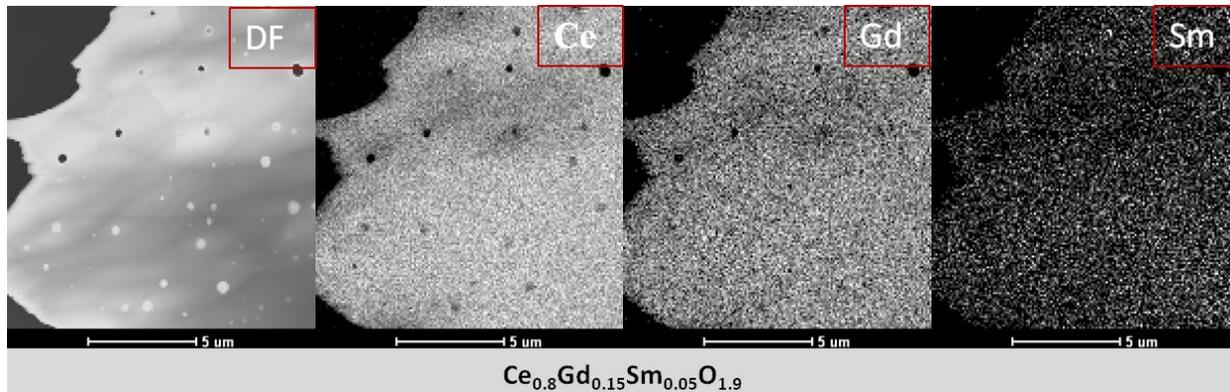


Figura 4.30. Mapeamento por EDS da borda da amostra $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$, contendo a região a ser analisada e as respectivas distribuições dos elementos Ce, Gd e Sm.

Nessas mesmas regiões, pode-se notar nas duas amostras que as superfícies são muito similares, estando os compostos dispersos de forma homogênea, sem apresentar regiões de saturação ou ausência de determinado elemento, tanto nos grãos quanto nos contornos de grãos. Estas imagens evidenciam a efetividade da metodologia de síntese empregada na obtenção de materiais com características estruturais homogêneas e, conseqüentemente, com propriedades homogêneas. Para um melhor estudo das composições nas regiões intergranulares, foi efetuada uma análise pontual de EDS ao longo de uma linha que inclui o contorno de grão e parte dos grãos adjacentes, como apresentado na figura 4.31

Nesta figura 4.31 são apresentadas as imagens STEM contendo a linha de varredura e os perfis obtidos mediante EDS nessa região, para as amostras $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$. Observa-se que nos perfis de linha contendo a distribuição dos elementos não apresentam diferenças significativas nas composições, tanto nos contornos de grãos quanto nos grãos adjacentes. Infere-se a partir destes resultados que as composições destes eletrólitos sólidos são homogêneas ao longo dos contornos de grão.

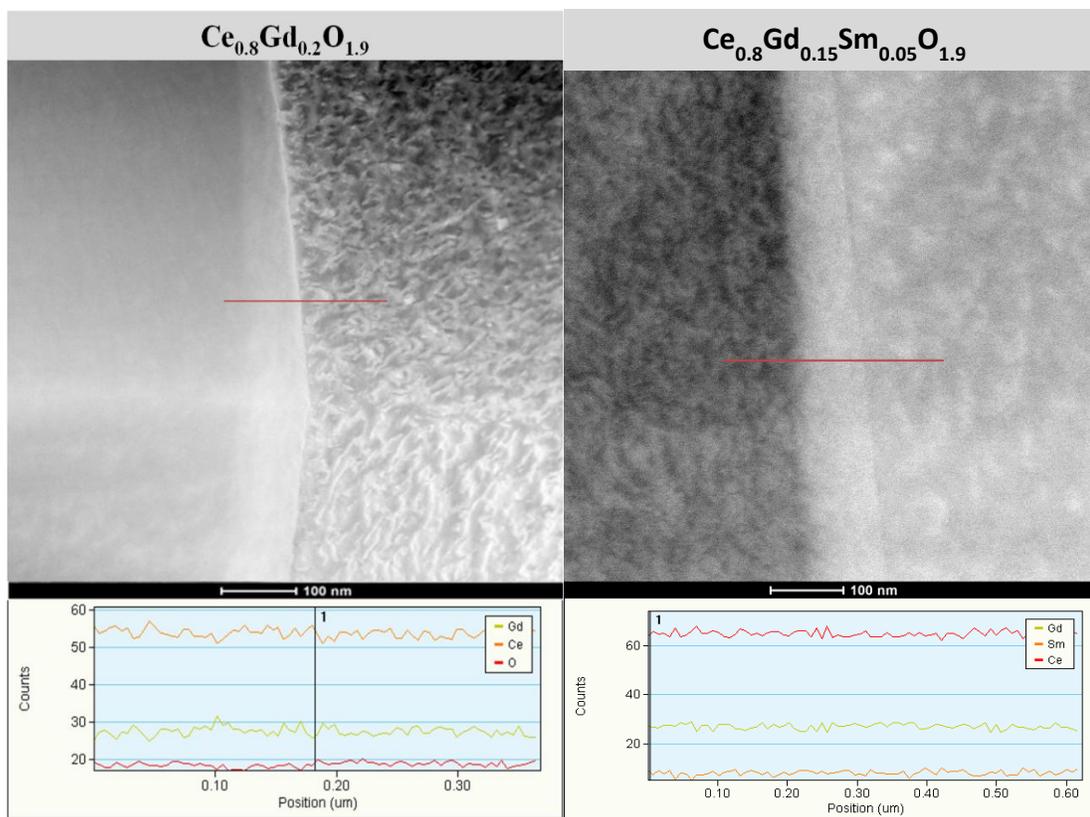


Figura 4.31. Imagens STEM contendo perfis de linha de varredura nos contornos de grão de eletrólitos sólidos $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$.

A céria dopada com óxidos de terras raras exibe alta condutividade iônica causada pela geração de vacâncias de oxigênio introduzidas na dopagem. No entanto, trabalhos anteriores mostraram que, para dopagens da céria variando de 10 a 80% de Gd_2O_3 (Ye et al, 2011) os resultados apontaram que a estrutura cristalina do sistema muda de fluorita para a estrutura tipo C. Essa transformação microestrutural foi favorecida pelo aparecimento de regiões estruturais heterogêneas em relação à matriz, formadas por grandes grupos de defeitos, gerados pela introdução crescente de outro cátion na estrutura da céria com o aumento da dopagem. Nestas regiões, as vacâncias de oxigênio móveis podem formar fortes ligações com cátions dopantes relativamente imóveis, causando a formação de zonas com agrupamento dos pares vacância - cátion. Nestas zonas as vacâncias de oxigênio ficam imobilizadas, reduzindo a efetividade da condução, e conseqüentemente alterando a eficácia do eletrólito. As análises destas regiões foram efetuadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) que permitiu observar a morfologia de forma detalhada, (escala de 2nm). A figura 4.32 apresenta as imagens HRTEM do sistema $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e a figura 4.33 do sistema codopado:

$Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$, onde são apresentadas regiões contendo átomos em tons mais brilhantes indicando pequenas distorções na rede cristalina da fase matriz, que podem ser associadas à formação de pequenos defeitos. As imagens da figura 4.32 exibem regiões heterogêneas, colocando em evidência a presença de grandes agrupamentos ordenados de defeitos (nanodomínios). No entanto as imagens HRTEM da figura 4.33 apresentam uma aparente uniformidade estrutural, observando-se que a adição de outro cátion na estrutura da ceria dopada com gadolínio ajudou na homogeneidade estrutural. Aquele efeito de redução dos domínios nas amostras codopadas observado experimentalmente no presente trabalho, foi estudado mediante simulações por Rong et al (2011). Os autores, naquela simulação, analisaram o agrupamento de defeitos na ceria dopada e codopada com terras raras e os resultados apontaram que as configurações estáveis de grandes grupos de defeitos na ceria codopada preferem a segregação ao invés de uma mistura no interior dos agrupamentos, impedindo dessa forma o crescimento destes agrupamentos e suprimindo o ordenamento local das vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, causando melhorias na homogeneidade microestrutural. Os resultados encontrados pelos autores podem explicar os resultados obtidos no presente trabalho, pois foi possível observar nas imagens da amostra codopada uma melhor homogeneidade estrutural, que pode ser atribuída ao fato que a presença de um cátion de raio diferente da estrutura matriz ($Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$), neste caso o Sm^{3+} ocasione um desajuste estrutural, induzindo variações na tensão de rede. Como os raios dos dois cátions dopantes empregados são muito semelhantes, a microestrutura sofreria poucas mudanças, e a tensão causada na rede poderia ser pequena. Este efeito seria positivo, pois a minimização da energia de tensão na rede em nível atômico poderia ser a principal força motriz para a separação dos cátions dopantes no interior dos agrupamentos de defeitos nos sistemas codopados. Pode-se inferir que os eletrólitos codopados, que apresentarem melhor homogeneidade estrutural e, conseqüentemente, menor ordenamento das vacâncias de oxigênio com tamanho reduzido dos nanodomínios, ou seja, as vacâncias de oxigênio se encontram homogeneamente distribuídas no eletrólito, apresentem melhores propriedades condutoras.

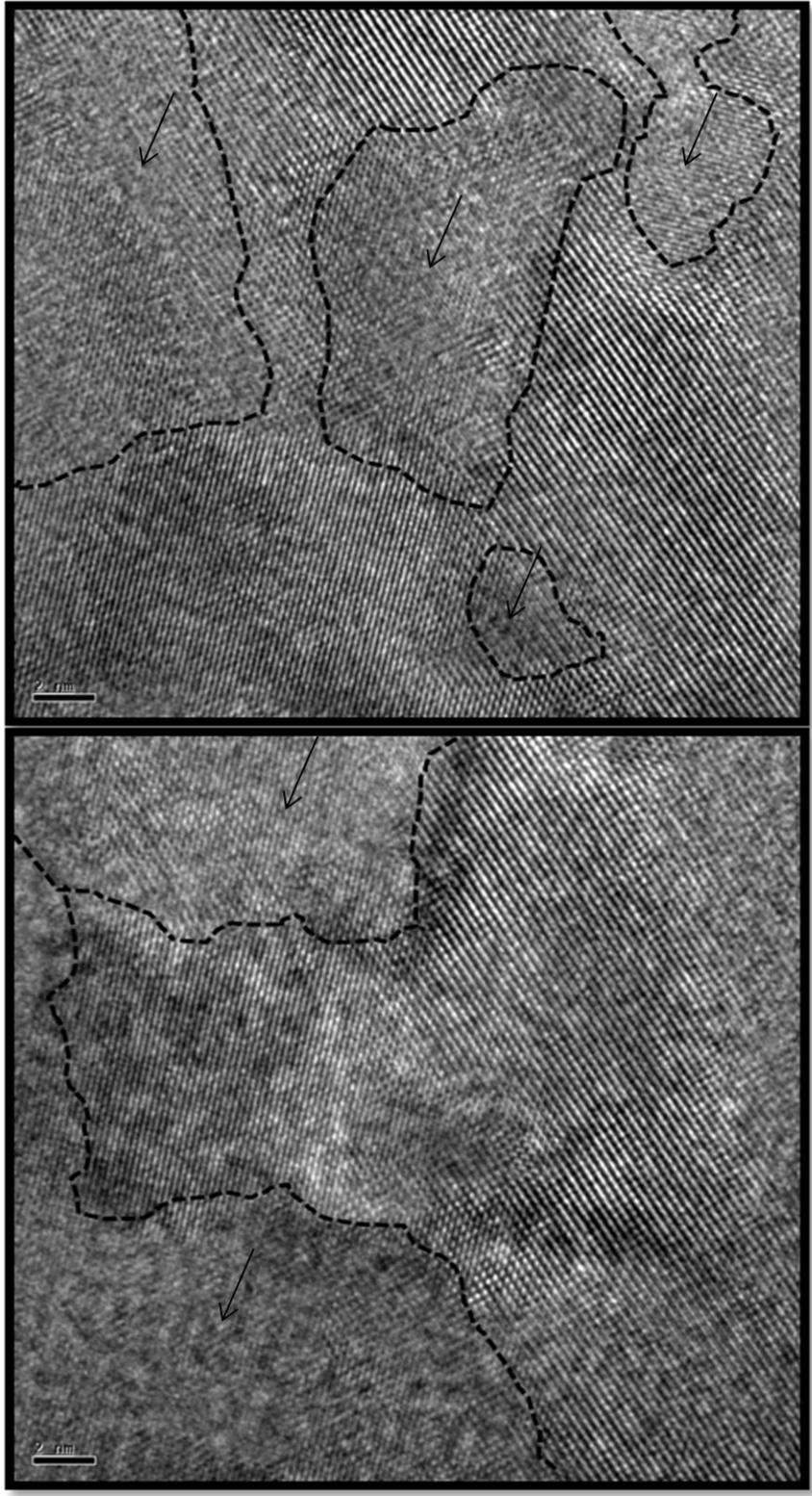


Figura 4.32. Imagens HRTEM do sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$.

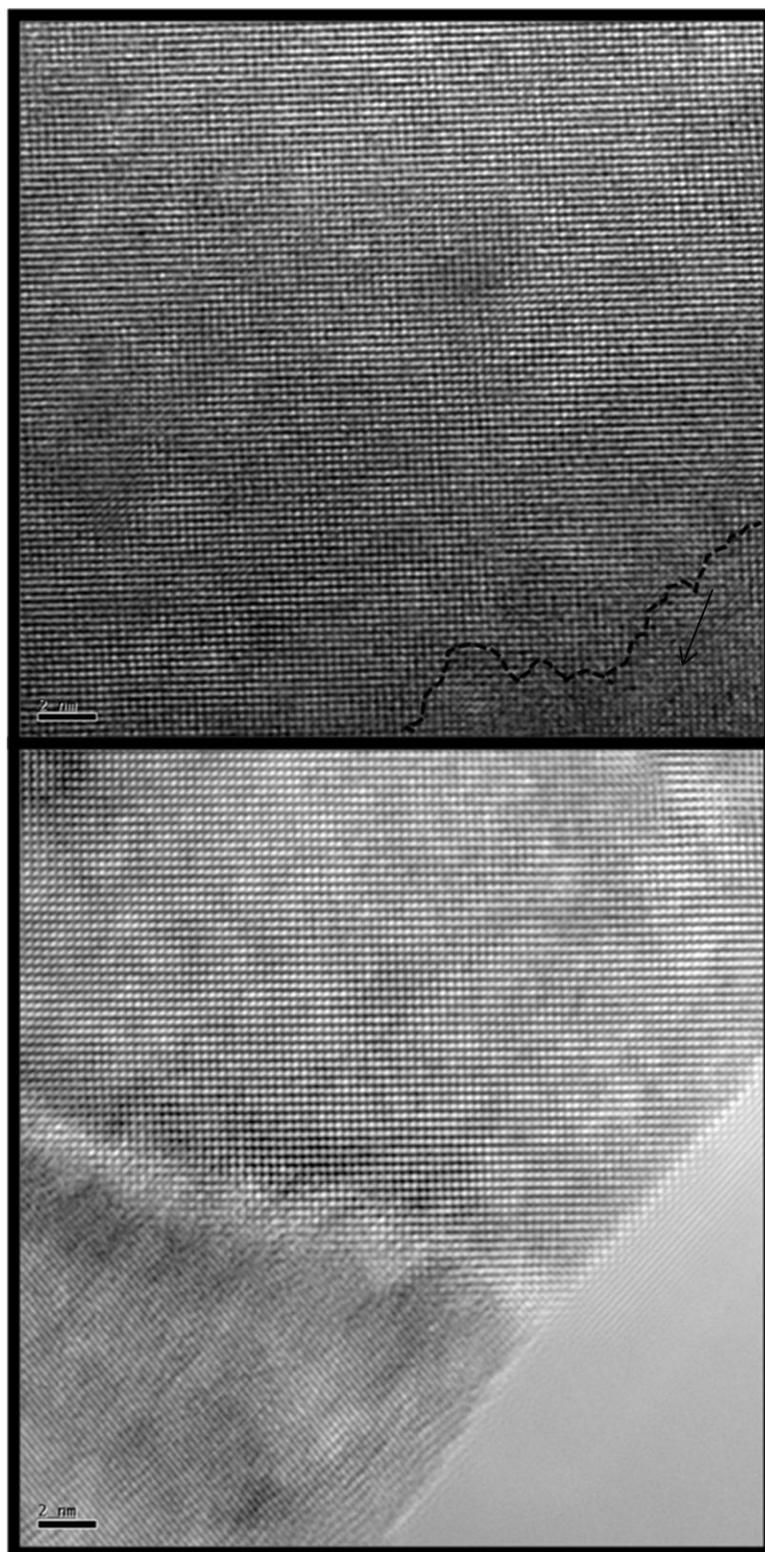


Figura 4.33. Imagens HRTEM do sistema $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$.

As imagens da figuras 4.34 obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta resolução (HRTEM) permitiram a identificação dos planos cristalográficos na estrutura das amostras $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ e $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$. Com o uso do software “ImagemJ” foram medidas as distancias entre os átomos, identificando-se diferentes orientações, correspondentes aos planos (111) e (220) da fase cúbica fluorita correspondente à CeO_2 nos dois sistemas.

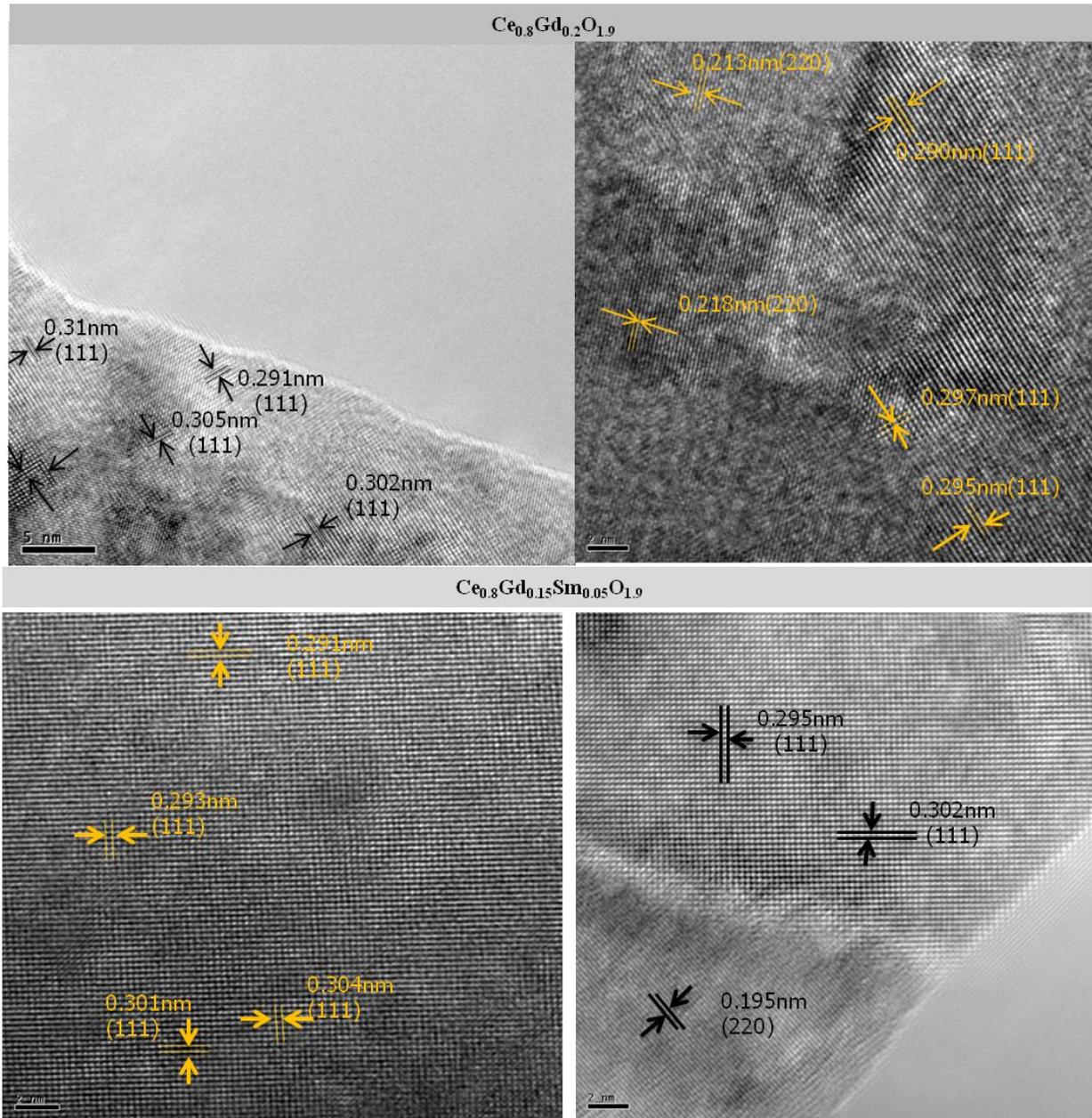


Figura 4.34. Imagens HRTEM dos eletrólitos sólidos $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ e $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$.

As figuras 4.35 e 4.36 mostram as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (STEM), contendo padrões de difração em três regiões diferentes para as amostras $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$, respectivamente. Na figura 4.35 observa-se que além das reflexões encontradas correspondentes à estrutura cúbica fluorita, são observados pontos extras e manchas difusas (assinaladas pelas setas), que são atribuídas à formação de domínios na estrutura (Ye et al. 2011). A relação destas manchas com a formação de domínios na estrutura é coerente, pois nas imagens apresentadas na figura 4.32 foi observada a presença de domínios.

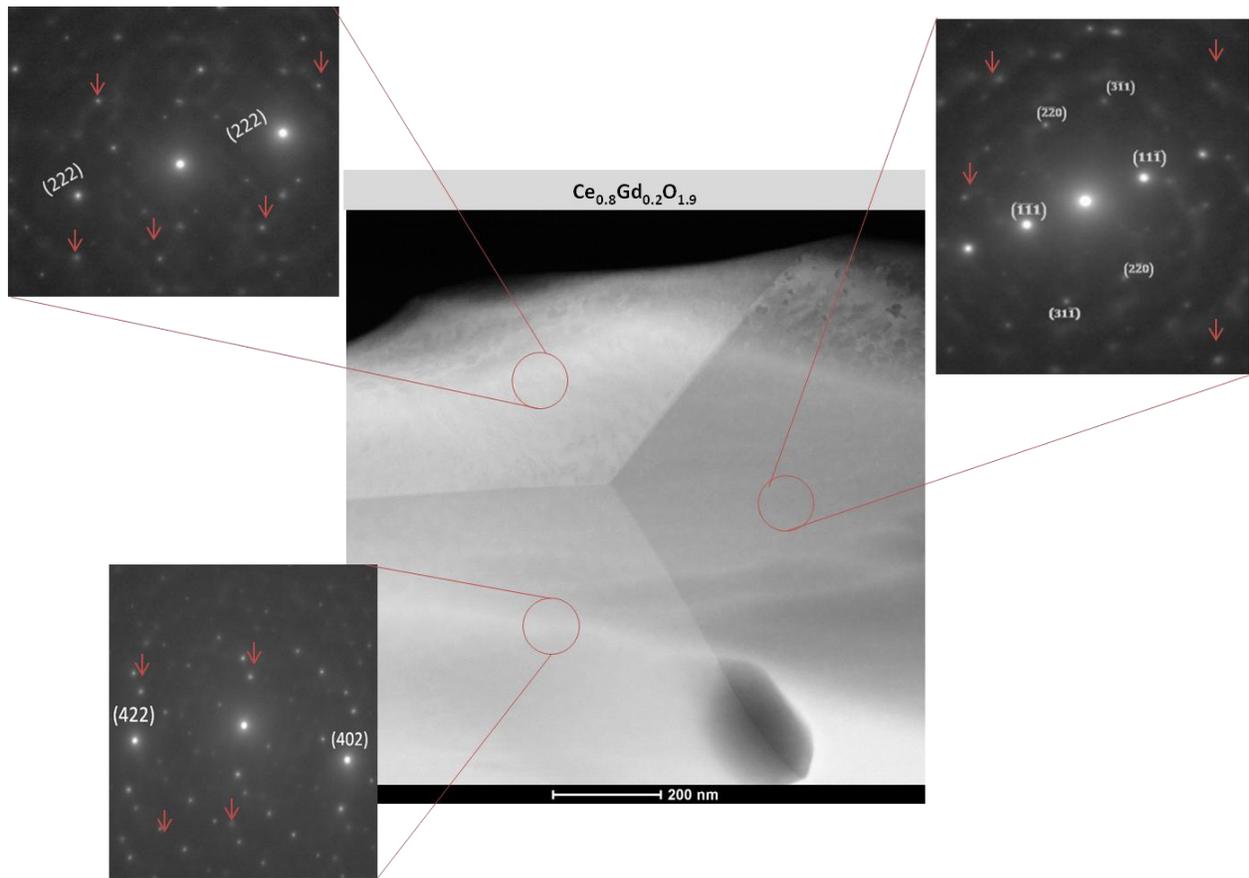


Figura 4.35. Imagens STEM, contendo os padrões de difração em três regiões da amostra $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,20}\text{O}_{1,9}$.

Nos padrões de difração apresentados na figura 4.36 correspondentes ao sistema codopado, $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$, observa-se que o padrão de difração do plano (200) não apresenta manchas difusas nem pontos extras, resultado concordante com o trabalho efetuado em outro sistema por Rong et al, (2011), onde se infere que os pontos extras no padrão de difração podem ser

reduzidos mediante a codopagem da estrutura matriz, além de favorecer na homogeneidade estrutural. Os estudos realizados pelos autores relacionam a codopagem com a homogeneidade estrutural, efeito observado nesta pesquisa, pois os sistemas codopados apresentam formação de grandes grupos de defeitos (figura 4.33), em quantidade bem menos significativa que na amostra $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$.

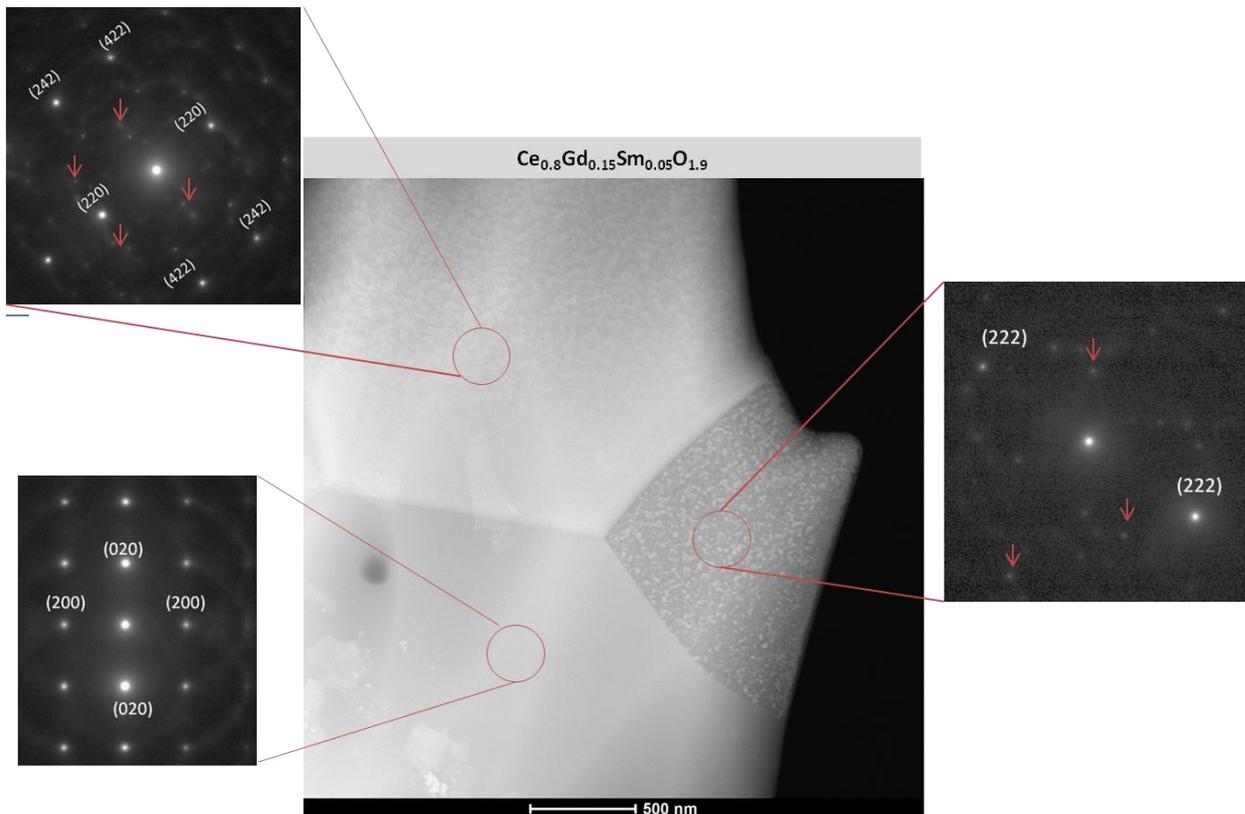


Figura 4.36. Imagens HAADF STEM, contendo os padrões de difração em três regiões da amostra $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$.

Os estudos feitos por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução determinaram uma presença marcante de domínios nas superfícies das amostras, com prevalência nas amostras sem codopagem. Estes domínios explicam a alta resistividade de grão, pois naquelas regiões se encontram as vacâncias de oxigênio fortemente ligadas com os cátions dopantes, permanecendo imobilizadas, impedindo assim uma condução efetiva dos íons O^{2-} no eletrólito. Todavia, a adição de um cátion de raio iônico diferente, o Sm^{3+} , induz uma tensão menor na rede que favorece a minimização das energias de enlace das vacâncias de oxigênio e os cátions dopantes no interior dos domínios, fazendo com que os cátions dopantes migrem para

fora do domínio, restringindo assim, o crescimento deste domínio. Os domínios também existem no eletrólito codopado, mas em menor proporção em relação ao sistema sem codopagem, conforme observado na figura 4.33. Estes fatos proporcionam uma maior homogeneidade da estrutura codopada, resultando num aumento do 38% da condutividade deste sistema, quando comparado com o eletrólito sem codopagem. Estes resultados são compatíveis com as diferenças identificadas na condutividade das amostras $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ apresentados na tabela 4.8, pois os sistemas codopados exibem condutividade iônica maior.

5. CONCLUSÕES:

Os métodos de síntese por precipitação controlada e precursores poliméricos Pechini permitiram obter sistemas de fórmula química $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$). Os pós foram caracterizados para estudar as diferenças na morfologia com os processos químicos aqui empregados, observando-se significativas mudanças na sua área de superfície específica, dependendo do método de síntese. Pós obtidos pelo método Pechini alcançaram valores até $44,3174 \text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial, valor superior aos obtidos pelo método precipitação controlada que foi de $16,7360 \text{ m}^2/\text{g}$. Estes resultados garantem melhor reatividade entre as partículas para os pós obtidos pelo método Pechini, resultando melhores densidades após sinterização;

Os resultados encontrados nos análises granulométricos apresentam tamanho médio de partícula de $9\mu\text{m}$ após a moagem de alta energia para as amostras obtidas por precipitação controlada e $1,96\mu\text{m}$ para as amostras obtidas por Pechini. Estes resultados foram acompanhados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que permitiu observar de forma qualitativa a diminuição do tamanho de aglomerado com o processo de moagem. Este resultado demonstra que pós obtidos pelo método Pechini estão constituídos por aglomerados fracos de fácil desagregação, efeito de interesse para os processos de compactação e sinterização. Estas caracterizações morfológicas nos pós permitiram concluir que o método Pechini favoreceu a obtenção de pós com melhores propriedades morfológicas, observando-se que no processo de sinterização as partículas tem maior aderência entre elas, minimizando assim a presença de poros e favorecendo as propriedades finais dos eletrólitos obtidos.

A densificação dos diferentes corpos de prova foi favorecida pelo método de sinterização em duas etapas. As densidades relativas finais dos corpos de prova aumentaram de aproximadamente 88% para 97% para amostras obtidas por Pechini, e 83% a 87% para amostras obtidas por precipitação controlada. De acordo com os ensaios de dilatométrica, observou-se que na temperatura de ensaio, 1500°C (4h), os processos de sinterização ainda não foram concluídos. Infere-se a partir destes resultados que estes sistemas baseados em céria apresentam uma cinética lenta de sinterização, necessitando de tempos longos e altas temperaturas, razão pela qual a sinterização em duas etapas favoreceu nos processos de sinterização dos eletrólitos, devido a que nesta via de sinterização foi empregada uma temperatura alta para ativar os processos de

sinterização, difusão via contornos de grão e difusão em volume, responsáveis pela densificação dos corpos de prova. Os valores de densidades abaixo dos mínimos requeridos (92%) obtidos por precipitação controlada podem ser explicados pelas propriedades morfológicas encontrados no pó, tais como baixa área de superfície específica e grande tamanho de aglomerado. O tamanho médio de grão dos sistemas após a sinterização foi observado mediante MEV e calculado usando o software imagej, apresentando tamanho médio de grão para os eletrólitos obtidos por Pechini e sinterizados pela sinterização tradicional de até 0,576 μm e para os sinterizados pelo método de duas etapas de até 3,81 μm . Para os sistemas obtidos por precipitação controlada e sinterizados pelo método tradicional, o tamanho médio foi de 1,08 μm , no entanto, para os sintetizados por duas etapas, o tamanho médio foi de até 2,8 μm . O tamanho médio de grão não apresentou variações importantes com o teor de dopantes. As alterações significativas foram causadas pelas mudanças dos tratamentos térmicos de sinterização.

Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância permitiram conhecer o comportamento elétrico dos eletrólitos obtidos, observando-se que o método de sinterização em duas etapas favoreceu a condutividade dos eletrólitos obtidos pelos dois processos de síntese, com destaque para os eletrólitos obtidos pelo método Pechini, que apresentou tamanho de partícula menor, maior área superficial e como consequência melhor sinterabilidade e maior densidade. Os resultados permitiram analisar o efeito da codopagem, observando-se mudanças favoráveis na condução dos grãos e dos contornos de grão nos eletrólitos codopados. O aumento da condutividade observado no contorno de grão para amostras codopadas pode ser atribuído ao fato que a codopagem com samária diminuiu a segregação do dopante nas zonas de carga espacial dos contornos do grão. Os aumentos na condutividade dos grãos nos sistemas codopadas poderiam estar relacionados à homogeneidade estrutural que proporciona a adição de outro cátion na estrutura CGD. Os valores de condutividade total encontrados para os sistemas estudados na ordem de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ estão em concordância com os valores reportados na literatura para este tipo de materiais cerâmicos na faixa de temperaturas de aplicações de SOFCs.

A microestruturas dos eletrólitos sólidos foram analisadas mediante microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) para o sistema de melhor condutividade iônica, ou seja, o eletrólito obtido por Pechini e sinterizado pelo método em duas etapas de composição: $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$. Também foi efetuada a mesma análise para o sistema sem

codopagem $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ obtido em iguais condições de síntese e de sinterização, para efeitos de comparação. Esta análise foi realizada com o intuito de observar as diferenças microestruturais com a adição de outro cátion na estrutura, a codopagem com samária. As imagens mostram a presença de regiões diferentes da matriz nas duas amostras, com presença mais marcante na amostra sem codopagem ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$), quando comparada à amostra codopada ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$). Aquelas regiões heterogêneas revelam a presença de grandes grupos de defeitos ordenados, como apresentado nas figuras 4.32 e 4.33, sinalizado pelas setas, indicando que naquelas zonas, os pares cátion-vacância de oxigênio se encontram fortemente ordenados, no entanto, para os eletrólitos codopados, as imagens exibem tamanho reduzido destes grupos de defeitos e maior homogeneidade, apontando que, possivelmente, a adição do cátion de Sm^{3+} , induz uma minimização das energias de ligação dos pares, reduzindo o ordenamento local das vacâncias de oxigênio no interior das agrupações de defeitos, causando assim, uma melhor distribuição das vacâncias de oxigênio no eletrólito, afetando desse modo positivamente a condutividade iônica dos sistemas codopados, manifestando-se num aumento de aproximadamente o 38% da condutividade da amostra $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$, quando comparado com o sistema sem codopagem, o $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$.

Os padrões de difração observados nas imagens HRTEM apresentaram reflexões correspondentes à estrutura cúbica fluorita da ceria. No entanto, observa-se a presença em ambas amostras de pontos extras e manchas difusas, que são atribuídas à formação de grandes grupos de defeitos ordenados na estrutura. Porém, alguns padrões de difração correspondentes ao eletrólito codopado apresentaram menor quantidade de pontos extra e ausência deles, indicando que o sistema codopado apresenta melhor homogeneidade estrutural, com menores grupos de defeitos e, como consequência, melhor condutividade iônica.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Determinar a densidade dos corpos de prova obtidos pelo método de Precipitação controlada variando parâmetros da sinterização em duas etapas.

Analisar a microestruturas dos eletrólitos sólidos $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$ obtidos por precipitação controlada e Pechini para estudar a influência dos métodos de obtenção na formação de nanodomínios.

Estudar a condutividade iônica e a microestrutura de eletrólitos sólidos baseados em ceria contendo dupla dopagem com Sm^{+3} e Gd^{+3} de composições: $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ($x = 0,07; 0,09; 0,11$) para visar aplicações destes materiais como eletrólitos de células a combustível de óxido sólido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHARYA, S.A, GAIKWAD V.M; SOUZA S.W.; BARMAN S.R., **Gd/Sm dopant-modified oxidation state and defect generation in nano-céria**, Solid State Ionics 260:21–29. 2014.

AMICO S, **Desenvolvimentos de membranas para células a combustível de eletrólito polimérico**, Apresentação, Universidade Federal Rio Grande do sul, Departamento de Materiais -UFRGS. Porto Alegre/RS. 2007.

ARAUJO H. E.; D. P. F. DE SOUZA, **Condutividade elétrica de CeO₂-10 mol% Gd₂O₃-x mol% Sm₂O₃ (0 ≤ x ≤ 2)**, Cerâmica vol.59 no.350 São Paulo. 2013.

ARAUJO, H. E. **CeO₂-10% mol Gd₂O₃: Efeito da codopagem com X% mol Sm₂O₃ (0 ≤ X ≤ 2) na microestrutura e na condutividade elétrica**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos (2011).

AYRES R.R, **Obtenção e caracterização de eletrólitos sólidos de Céria-Gadolínia**, Dissertação de Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais. 2001

BADWAL S.P.S, **Stability of solid oxide fuel cell components**, Solid State Ionics Volume 143, Issue 1, Pages 39–46, 2001

BOOTH, D. **Understanding fuel cells**. Home Power. USA, (nº 35): 37-40. 1993

CAJAS,P.C, 2012, **Determinação da condutividade iônica de eletrólitos sólidos à base de ZrO₂:3%mol Y₂O₃ codopada com um concentrado de terras raras**, Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas - Universidade de Brasília.

CIOATERA,N, ET AL, **Enhanced ionic conductivity of Sm, Gd doped céria induced by modification of powder synthesis procedure**, Ceramics International 5461–5468, 2012

COBO J., **Estudio de la Síntesis de Alúmina por el Método de Precipitación Controlada (MPC)**, Graduação em Química, Universidad del Cauca. Colômbia, 2005.

COOK, B. **An introduction to fuel cells and hydrogen technology**. Heliocentris. Vancouver, Canadá. 31p, 2001.

CUNHA R., PIMENTEL C, **O papel das fontes renováveis de energia no desenvolvimento do setor energético e barreiras a sua penetração no mercado**. Relatório Temático, Secretaria da Conferência Internacional para Energias Renováveis, 2004.

DIKMEN, S.; ASLANBAY H.; DIKMEN, E.; SAHIN, O. **Hydrothermal preparation and electrochemical properties of Gd³⁺ and Bi³⁺, Sm³⁺, La³⁺, and Nd³⁺ codoped céria-based electrolytes for intermediate temperature-solid oxide fuel cell**. Journal of Power Sources, v. 195, n. 9, p. 2488–2495, 2010

DINIZ M,A, **sinterização de matrizes cerâmicas a base de alumina reforçadas por carbetos a partir de precursores poliméricos**, Tese de Doutorado N° 53/PPgCEM, universidade Federal Rio Grande do Norte.2007

DOE, The Department of Energy Hydrogen and Fuel Cells Program Plan - An Integrated Strategic Plan for the Research, Development, and Demonstration of Hydrogen and Fuel Cell Technologies, 2011.

EGUCHI, K. **Ceramic materials containing rare earth oxides for solid oxide fuel cell**. Journal of Alloys and Compounds, 250(1-2), 486–491, 1997

EGUCHI, K.; SETOYUCHI, T.; INOUE, T.; ARAI, H. **Electrical properties of céria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells**. Solid State Ionics, v. 52, p. 165–172, 1992

ETT G; JANÓLIO G; ETT V; EBESUI A. M; VULCANO G.; DINIZ J. M. S. **Geração de energia elétrica distribuída a partir de célula a combustível**, An. 4. Enc. Energ. Meio Rural 2002

FERREIRA, G B P, **Estudo da sinterização de eletrólito sólido de céria dopada com gadolínia**, Tese de Doutorado no Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de Materiais Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2012.

FERREIRA, R. **Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada**, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais . Universidade Federal do Paraná, 2011.

FERREIRA, R.; BERTON, M. A. C.; GARCIA, C. M.; MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. **Síntese e sinterização de eletrólito sólido a base de céria dopada com La e Sm**. In: 54^a Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Foz do Iguaçu. p. 379 - 387.

FLORIO, D. Z, FONSECA, F. C., MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. **Materiais cerâmicos para células a combustível**. Cerâmica, 50(316), 275–290. 2004

FREITAS M. **Sinterização, microestrutura e condutividade elétrica da céria- gadolínia com adições de SrO, TiO₂ e SrTiO₃**. Dissertação de Mestrado instituto de pesquisas energéticas e Nucleares Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. IPEN. 2013

FU, Y. P. **Microwave-induced combustion synthesis and ionic conductivity of Ce_{0.8}(Gd_{0.2-x}Sm_x)O_{1.90} ceramics**. Ceramics International, v. 34, n. 8, p. 2051–2057, 2008

FU, Y. P.; CHEN, S. H.; HUANG, J. J. **Preparation and characterization of Ce_{0.8}M_{0.2}O₂ (M = Y, Gd, Sm, Nd, La) solid electrolyte materials for solid oxide fuel cells**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, n. 2, p. 745–752, jan. 2010

FU, Y.P.: CHEN, S.H; **Preparation and characterization of neodymium- doped céria electrolyte materials for solid oxide fuel cells**, Ceramics International, pg 483-490, 2010.

FUENTES, R.; BAKER, R. **Synthesis and properties of Gadolinium-doped ceria solid solutions for IT-SOFC electrolytes**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, n. 13, p. 3480–3484, 2008.

Gellert P. A, **Redução das emissões de gases e efeito estufa listados no protocolo de quioto pelo aproveitamento do gás gerado em aterros sanitários utilizando células a combustível de oxido solido**, Dissertação de Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear- Materiais. 2007.

GIL H. **Preparación y caracterización de materiales cerámicos para su uso como componentes: electrolito, ánodo y cátodo, en pilas de combustible de óxido sólido de**

temperatura intermedia. estudio de sus compatibilidades. Tese de Doutorado. Instituto de Cerámica y Vidrio. Concejo Superior de Investigaciones Científicas. 2006

GODINHO M. J. **Síntese e caracterização da céria dopada com gadolínio para uso em células combustíveis.** Tese de Doutorado em Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Carlos, 2007.

GONÇALVES, D, **Ambiente e desenvolvimento sustentável,** Apostila básica Faculdade de Engenharia de Sorocaba – FACENS,2009.

GONZALES, J. M. **Obtenção de eletrólitos sólidos com composição $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$, para aplicação em células a combustível.** Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas - Universidade de Brasília, 2012.

GUO X E WASER,R. **Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and céria,** Progress in Materials Science 51. Pag 151–210, 2006

GUSSO C, **Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$.** Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais , Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2008.

INABA, H.; TAGAWA, H. **Céria-based solid electrolytes.** Solid State Ionics, v. 2738, n. 95, p. 1–16, 1996.

IRVINE J. T. S, DEREK C. SINCLAIR, ANTHONY R. West. **Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy.** Advanced. Materials. 2 No. 3, 1990.

KHARTON, V. V; MARQUES, F. M. B. **Mixed ionic-electronic conductors: Effects of ceramic microstructure on transport properties.** Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 6, p. 261–269, 2002

KILNER J.A **Optimisation of oxygen ion transport in materials for ceramic membrane devices,** The Royal Society of Chemistry 2006

KILNER J.A, **fast anion transport in solids,** Solid State Ionics 8, pp, 201-207. 1983

KIM, G.; LEE, N.; KIM B. K.; CHANG, H.; SONG, S. J.; PARK, J. Y. **Various synthesis methods of aliovalent-doped céria and their electrical properties for intermediate temperature solid oxide electrolytes**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, n. 3, p. 1571–1587, 2013

KIM, N.; KIM, B. H.; LEE, D. **Effect of co-dopant addition on properties of gadolinia-doped céria electrolyte**. Journal of Power Sources, v. 90, n. 2, p. 139–143, 2000

KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. **Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids**. Solid Staté Physics, v. 3, p. 310–435, 1956

LAMA A, **Análise de desempenho de uma célula de combustível tipo pem de 5 kw com reformador de gás natural e cogeração**, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica da PUC-Rio, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2006

LAPA, C. M.; DE SOUZA, D.P.F.; FIGUEIREDO, F. M. L.; MARQUES, F. M. B. **Two-step sintering céria-based electrolytes**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, n. 7, p. 2737–2741, 2010

LINARDI, M; HARTMUT, W; MICHAEL, G. **Tecnologia de células a combustível**. Quím. Nova vol.23 n.4 São Paulo July/Aug, 2000

MARICLE, D.L., SWARR, T.E., KARAVOLIS, S., **Enhanced ceria – a low temperature SOFC electrolyte**, *Solid States Ionics*, v. 52, pp. 173-182, May, 1992.

MARUYAMA F. **Células de combustível e a integração de recursos energéticos**, An. 4. Enc. Energ. Meio Rural, 2002.

MATSUI, T.; INABA M.; MINESHIGE, A.; OGUMI, Z. **Electrochemical properties of ceria-based oxides for use in intermediate-temperature SOFCs**. Solid State Ionics, v. 176, n. 7-8, p. 647–654, 2005

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.

MOGENSEN, M.: **Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides**. Solid State Ionics, v. 174, p. 279–286, 2004.

MORI, T E DRENNAN J **Advanced Materials for Fuel Cells**, Springer Science+Business Media Dordrecht , 2013.

MORI, T, E YAMAMURA, **Preparation of an alkali-element or alkali-earth-element doped CeO₂-Sm₂O₃ sistem and this operation proprieties as the eletrolyte in planar solid oxide fuel cells**, Journal of Materials Synthesis and Processing, Vol 6. pp 175-179 (1998)

MORI, T.; WANG, Y.; DRENNAN, J.; AUCHTERLONIE, G.; LI, J-G.; IKEGAMI, T. **Influence of particle morphology on nanostructural feature and conducting property in Sm-doped CeO₂ sintered body**. Solid State Ionic. v. 175, n. 1-4, p. 641-649, 2004

MUCCILLO, E. N. S. **Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão**. Cerâmica, v. 54, p. 129–144, 2008.

MUÑOZ, R. A. **Efeito da adição de óxidos de terras raras na condutividade iônica de cerâmicas a base de ZrO₂:3% mol Y₂O₃ para aplicações em sensores de oxigênio**. Dissertação de Doutorado em Ciências Mecânicas, Universidade de Brasília, 2013

NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S. **Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido**. Cerâmica, v. 55, p. 46–52, 2009.

O'HAYRE, R. et al. **Fuel Cell Fundamentals**. 2. ed, Estados Unidos da América, Editora John Wiley & Sons, 2006.

ORMEROD, R. M. **Solid Oxide Fuel Cells**. Chemical Society reviews, v. 32, n. 1, p. 17–28, 2003.

PEREIRA, D. **Síntese e caracterização de materiais cerâmicos para aplicação como cátodos em células a combustível de óxido sólido (SOFC)**, Diplomação em engenharia de Materiais . Universidade Federal Rio Grande do Sul, 2009

PÉREZ, D. **Materiales nanoestructurados a base de céria para pilas de combustible: Propiedades de transporte iónico y electrónico**, Tese de Doutorado em Ciências y Tecnología, Universidad de la Laguna-Cajacanarias, 2006

PERLES C, **Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion[®] para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, n° 4, p. 281-288, 2008

RAMOS A M. E. VILLA F.C, G. GONZALEZ, M. C, FLORES M; CHAVEZ. C. J.A, **Ceria-based electrolytes with high surface area and improved conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells**, Journal of Materials Science 2015.

REIS, S.L. , SOUZA, E.C.C. , MUCCILLO, E.N.S. . **Solid solution formation, densification and ionic conductivity of Gd- and Sm-doped ceria**. Solid State Ionics, v. 192, p. 172-175, n. 2011

RIKUKAWA,Y; SANUI, K. **Proton conducting polymer eletrolyte membranes based on hydrocarbon polymers**. Progress in Polymer Science V. 2p, 1463-1502, 2000

RODRIGUEZ, J, E. **Estudio de la Formación de los Complejos Intermedios Durante la Síntesis de Alumina**, Mat. Res. vol.4 no.4 São Carlos Oct. 2001.

RODRIGUEZ, J,E. **Síntesis de óxidos de interes industrial**, primeira edição, SAMAVA impressões. 2012.

RONG OU, YE, F; MORI,T. **Defect clustering and local ordering in rare earth co-doped céria**, Phys. Chem. Chem. Phys, 13, 9554–9560, 2011

SANTOS.L.L **Estudo do efeito da moagem de alta energia sobre a sinterização do carbeto de boro**, Projeto de graduação em Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro,2013

SINGHAL, S. C.; KENDALL, K.; **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundaments, Design and Applications**, Elsevier: Oxford, 2003.

SKINNER, S. J.; KILNER, J. A. **Oxygen ion conductors**. Mater. Today, v.March, p. 30-37, 2003.

SKORODUMOVA N. V., AHUJA R, SIMAK S. I., ABRIKOSOV I. A., JOHANSSON B., E. LUNDQVIST B. I, **Electronic, bonding, and optical properties of CeO₂ and Ce₂O₃ from first principles**, Phys. Rev. B 64, 115108 (2001).

SOUZA A.K.B, **Sinterização de Ce_{1-x}Eu_xO_{2-(x/2)} para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível de temperaturas intermediárias**, Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. UFRN, 2010.

Souza E.C.C, **relação microestrutura propriedades do eletrólito sólido Ce_{1-x}Sm_xO_{2-δ} preparado a partir de nanopartículas**. Tese de Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear Materiais, IPEN, 2008

SOUZA, E. C. C. , CHUEH, W. C. , Jung, W. , MUCCILLO, E. N. S. , HAILE, S. M. **Ionic and Electronic Conductivity of Nanostructured, Samaria-Doped Ceria**. Journal of the Electrochemical Society. 159, p. K127-K135, n. 2012

Souza. A.M. **Sinterização em duas etapas de pós ultra finos e alumina**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade estadual de ponta grossa, 2011.

STOJMENOVIC, M. Z unic J. Gulicovski, D. Bajuk-Bogdanovic, I. Holclajtner-Antunovic,V. Dodevski, S. Mentus **Structural, morphological, and electrical properties of doped ceria as a solid electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells**, J Mater Sci (2015) 50:3781–3794

SURDOVAL W.A **The solid state energy conversion alliance (seca) a U.S department of energy initiative to promote the development of mass customized solid oxide fuel cells for low-cost power**, U. S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory 626 Cochrans Mill Road, Pittsburgh, PA 15236, USA. 2001

TADOKORO, S ; MUCCILLO, E . **Influence of the precursor purity and the precipitating agent on impedance spectroscopy of CeO:YO ceramics**. Journal of Alloys and Compounds , v. 374, n.1-2, p. 190-193, 2004.

TARTAJ, J., E MOURE, C. **Synthesis, sintering and electrical properties of yttria–calcia-doped céria**. Journal of the European Ceramic Society, 29(12), PP.2559–2565. 2009

TRINDADE, W. **Influência da geometria e da microestrutura no comportamento dinâmico da alumina aditivada com nióbia**, Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2012

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Fuel cell handbook**. 5 ed. EG&G Services, Parsons, Inc., Science Applications International Corporation. 2004.

WANG Y CHEN KS MISHLER J, CHOS.C., ADROHER XC.; **Review of polimer eletrolite membrane fuel cells: tecnologia, applications, and needs on fundamental research**, Aplie Energy, v.88 p.981-1007, 2011

WANG, F,Y ET AL. **Study on Gd³⁺ and Sm³⁺ co-doped céria-based electrolytes** J Solid State Electrochem 9: 168–173, 2005.

WANG, F,Y WAN, B.Z;CHENG.S **Study on Gd³⁺ and Sm³⁺ co-doped céria-based electrolytes** Journal of Solid State Electrochem Volume 9, Issue 3, pp 168–173 pp 168–173. 2005.

WINCK, L. B. **Obtenção de eletrólitos sólidos no sistema Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Gd_xO_{0,19} (X = 0; 0,05; 0,1) pelo método dos precursores poliméricos, para aplicação em células a combustível**. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília. 2015.

WOJCIECH Z, JANINA M, **Electrical conductivity of doubly doped ceria**, Solid State Ionics 179 154–158. 2008.

WOLK, R.H. **Fuel cells for homes and hospitals**. IEEE Spectrum. USA, 45-52, 1999.

YAHIRO, H.; EGUCHI, Y.; EGUCHI, K.; ARAI, H. **Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure**. Journal of Applied Electrochemistry, v. 18, n. 4, p. 527–531. 1998

YE, F; MORI, T; RONG D; ZOU, J; AUCHTERLONIE; G, DRENNAN, J (2008). **Compositional and structural characteristics of nano-sized domains in gadolinium-doped ceria**, Solid State Ionics 179 827–831. 2008.

YE, F; RONG D, MORI, T, **Microstructural Evolution in a CeO₂-Gd₂O₃ System**, *Microsc. Microanal.* 18, 162–170. 2011.

ZHANG, C., LI, C.-J., ZHANG, G., NING, X.-J., LI, C.-X., LIAO, H., & CODDET, C. **Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia electrolyte**. *Materials Science and Engineering: B*, 137(1-3), 24–30. 2007.

ANEXOS:

ANEXO 1. Análise granulométrica

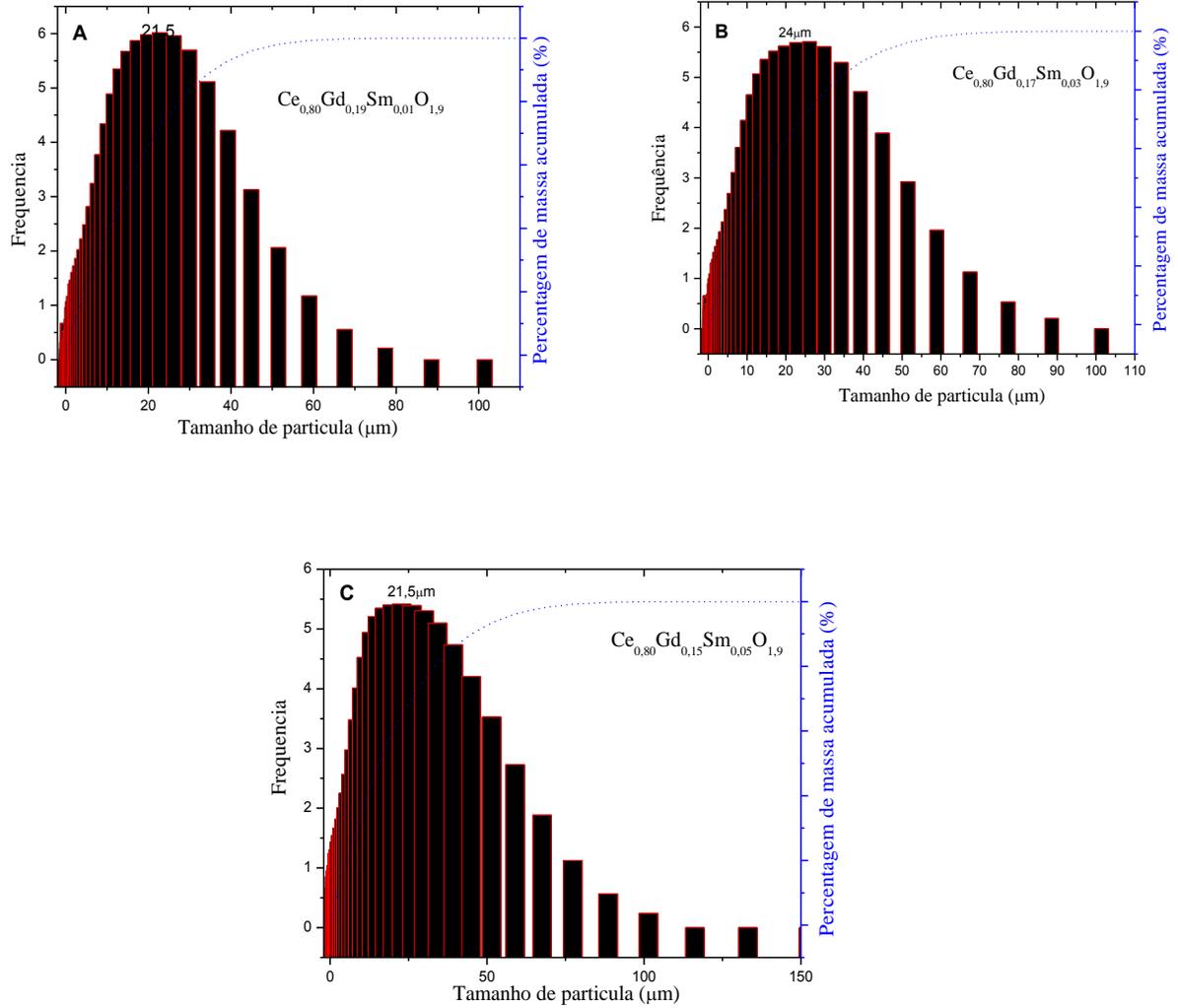


Figura 1.1 Distribuição granulométrica das amostras $Ce_{0.8}Gd_{0.2-x}Sm_xO_{1.9}$ ($x=0,01, 0,03, 0,05$) obtidas pelo método de precipitação controlada e sem o processo de moagem.

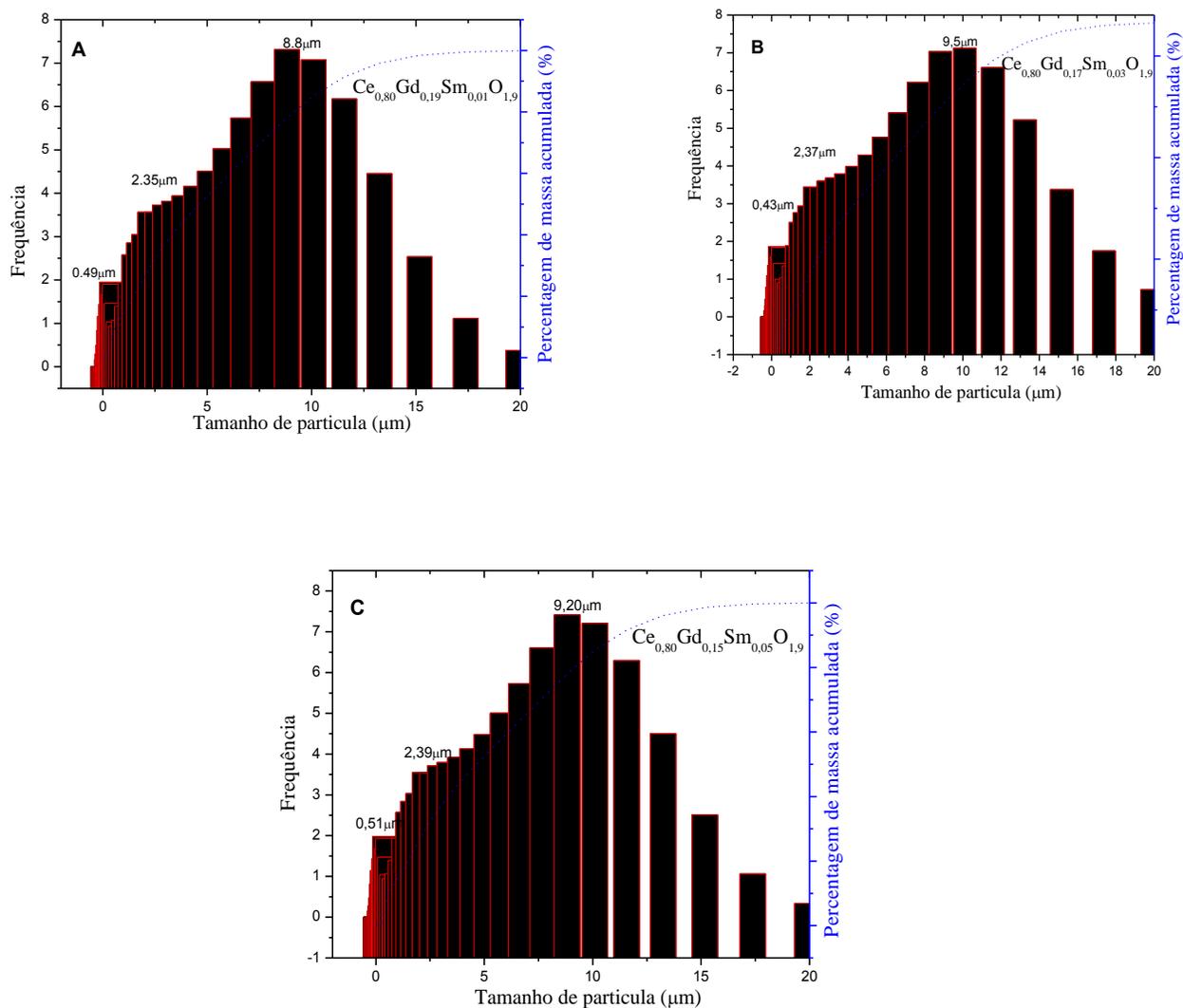


Figura 1.2. Distribuição granulométrica das amostras $Ce_{0.8}Gd_{0.2-x}Sm_xO_{1.9}$ ($x=0,01, 0,03, 0,05$) obtidas pelo método de precipitação controlada e com o processo de moagem.

Tabela 1.1 Tamanho médio de partículas das amostras $Ce_{0.8}Gd_{0.2-x}Sm_xO_{1.9}$ ($x= 0,01, 0,03$ e $0,05\%$) sintetizados por Precipitação controlada com e sem moagem.

Amostras	Tamanho médio de partículas (μm)			
	Sem moagem	Com moagem		
$Ce_{0.80}Gd_{0.19}Sm_{0.01}O_{1.9}$	21,5	0.49	2.35	8.8
$Ce_{0.80}Gd_{0.17}Sm_{0.03}O_{1.9}$	24	0,43	2.35	9.5
$Ce_{0.80}Gd_{0.15}Sm_{0.05}O_{1.9}$	21,5	0.51	2.39	9.2

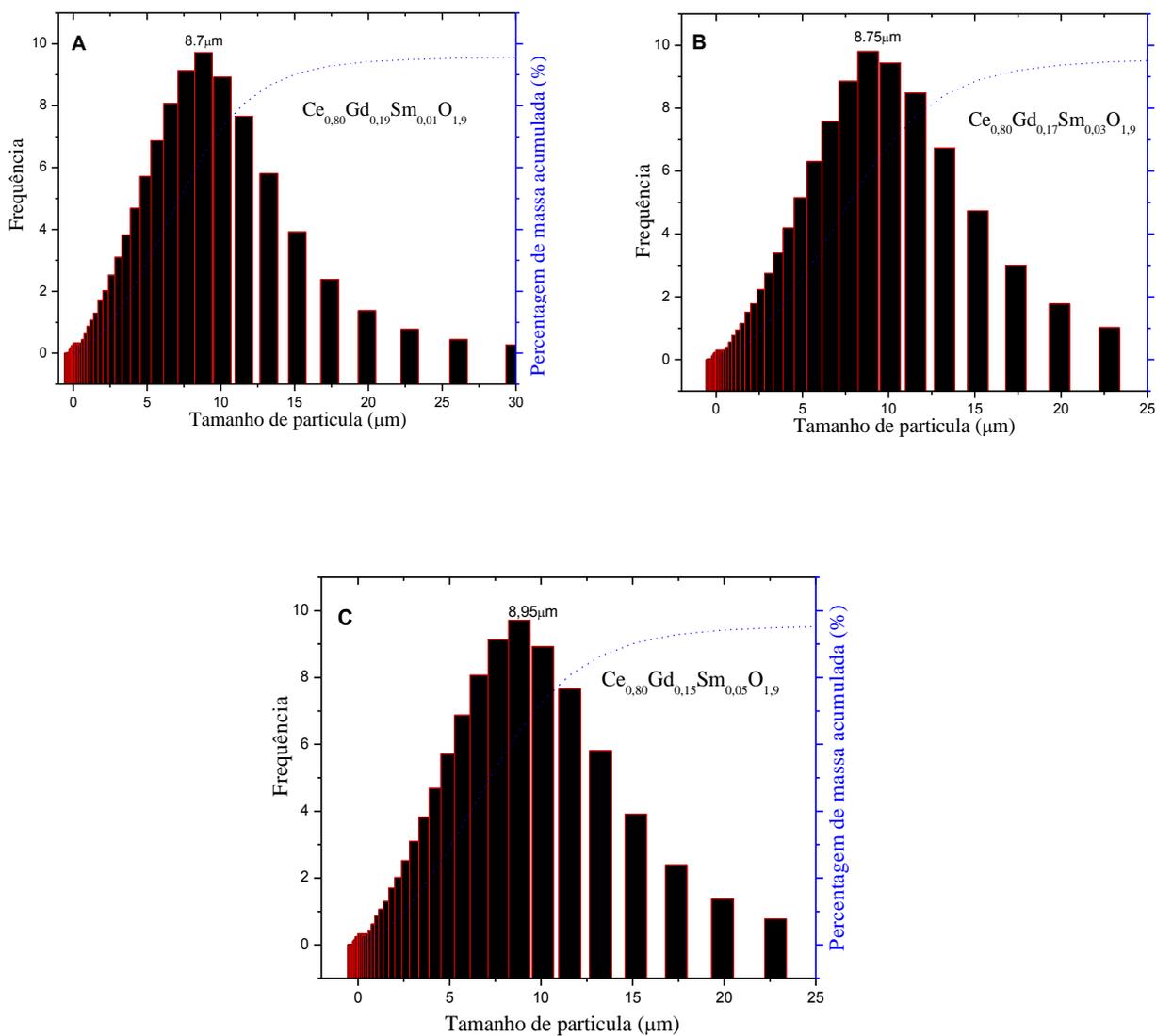


Figura 1.3 distribuição granulométrica das amostras $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1.9}$ ($x=0,01, 0,03, 0,05$) obtidas mediante o método precursores poliméricos Pechini sem o processo de moagem.

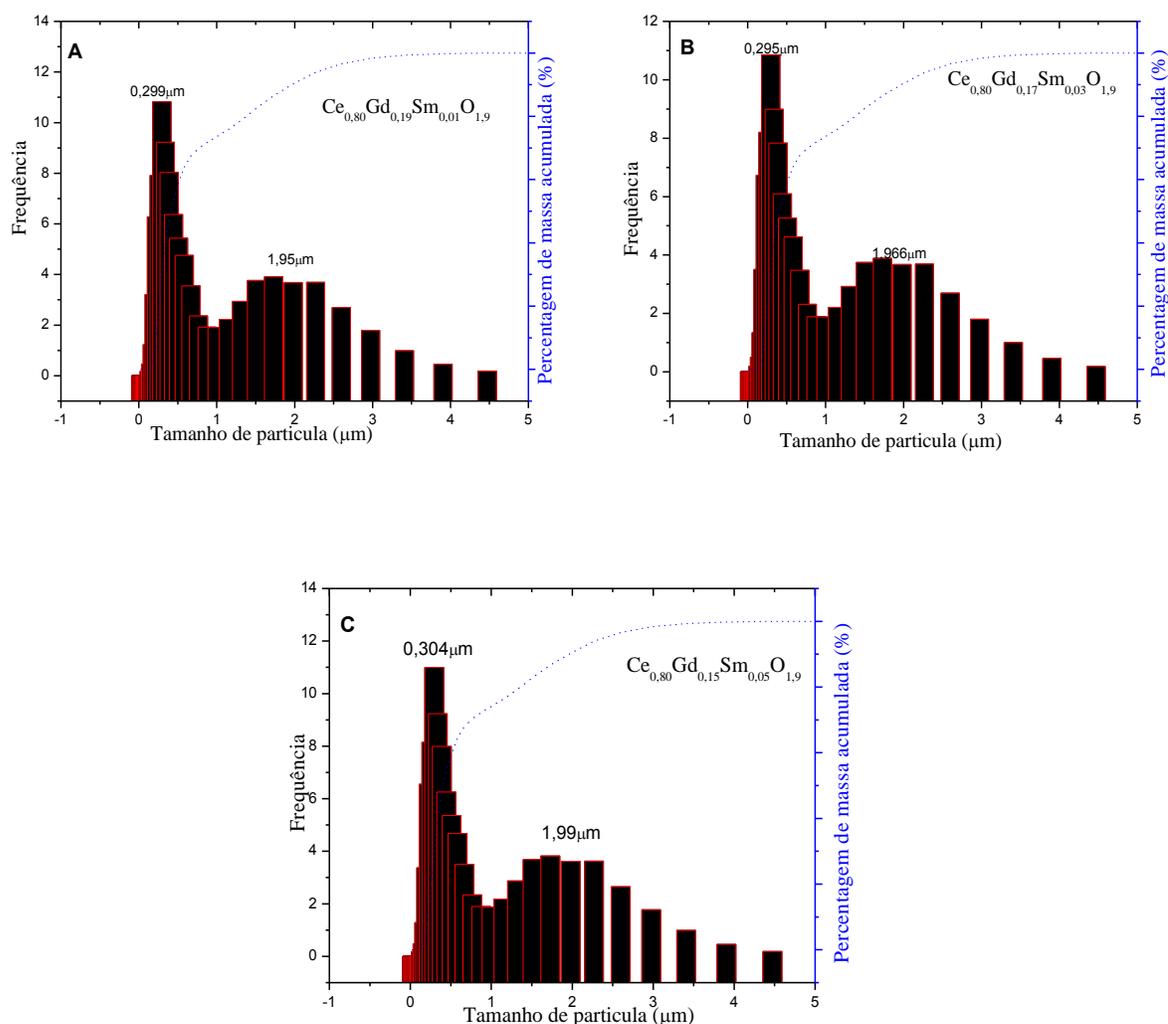


Figura 1.4. Distribuição granulométrica das amostras $Ce_{0.8}Gd_{0.2-x}Sm_xO_{1.9}$ ($x=0,01, 0,03, 0,05$) obtidas mediante o método precursores poliméricos Pechini com o processo de moagem.

Tabela 1.2 Tamanho médio de partículas das amostras $Ce_{0.8}Gd_{0.2-x}Sm_xO_{1.9}$ ($x= 0,01, 0,03$ e $0,05\%$) sintetizados por Pechini com e sem moagem.

Amostras	Tamanho médio de partículas (μm)	
	Sem moagem	Com moagem
$Ce_{0.8}Gd_{0.19}Sm_{0.01}O_{1.9}$	8.7	0.299 1,95
$Ce_{0.8}Gd_{0.17}Sm_{0.03}O_{1.9}$	8.75	0.295 1,966
$Ce_{0.8}Gd_{0.15}Sm_{0.05}O_{1.9}$	8.95	0.304 1,989

ANEXO 2. Microscopia eletrônica de varredura.

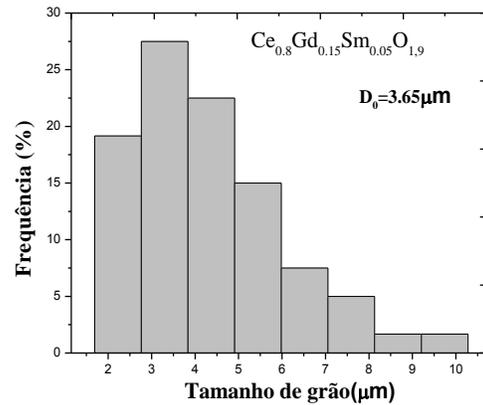
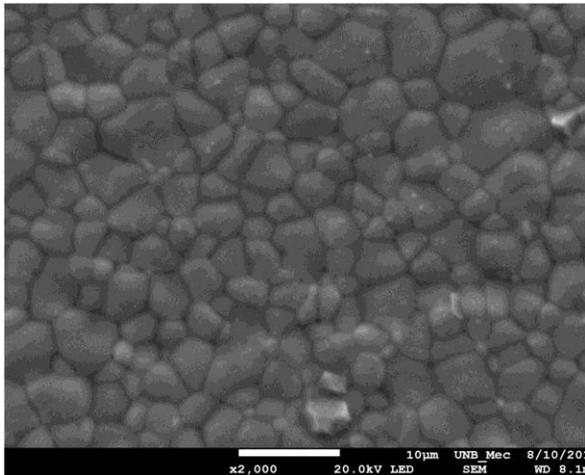
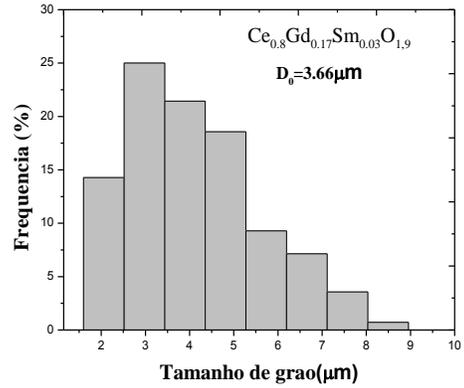
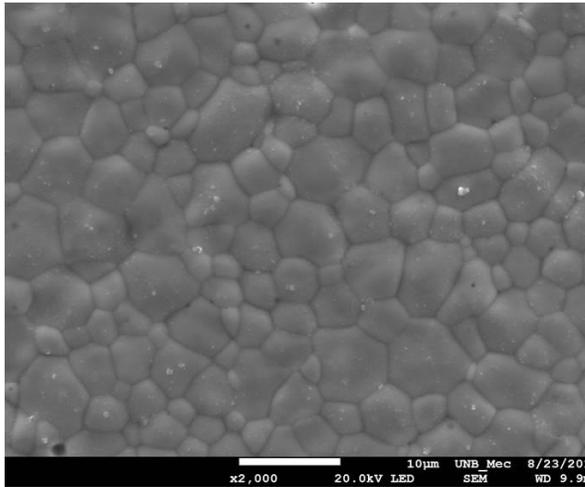
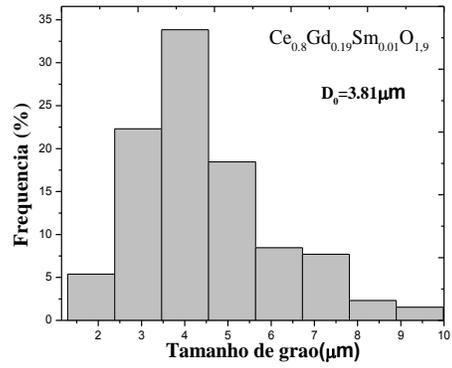
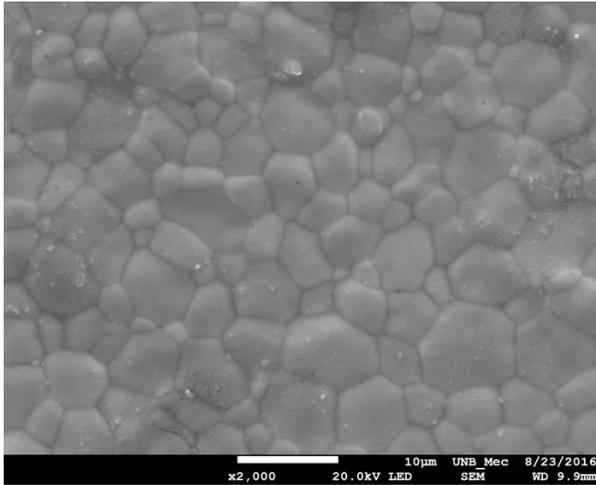


Figura 2.1 Micrografias correspondentes aos sistemas sintetizados por Pechini e sinterizados pelo método em duas etapas

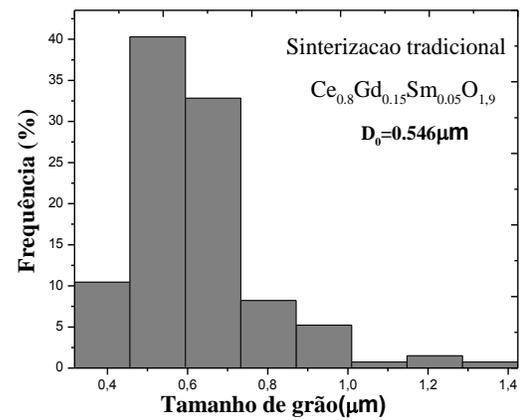
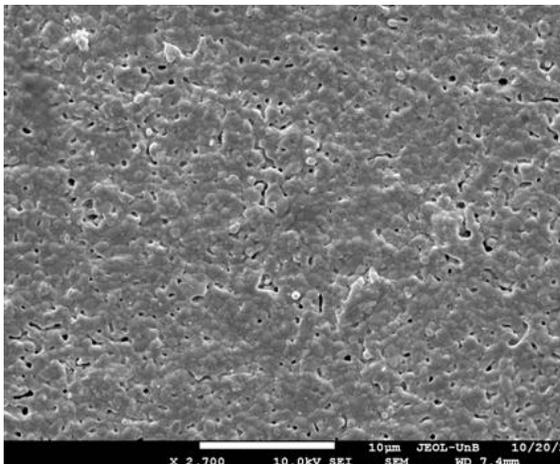
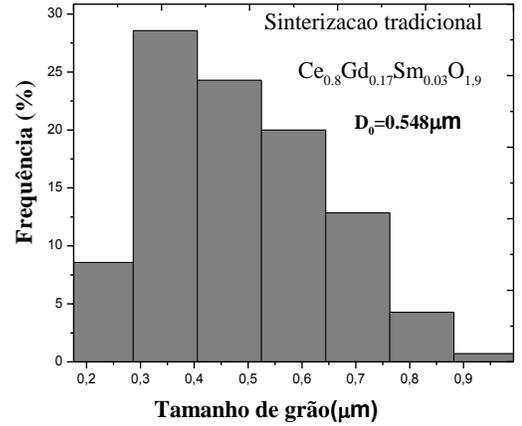
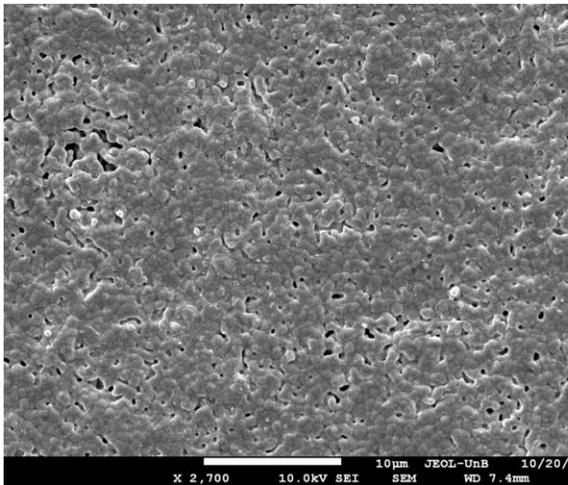
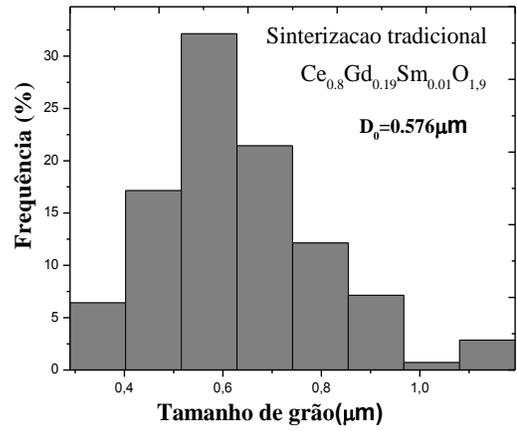
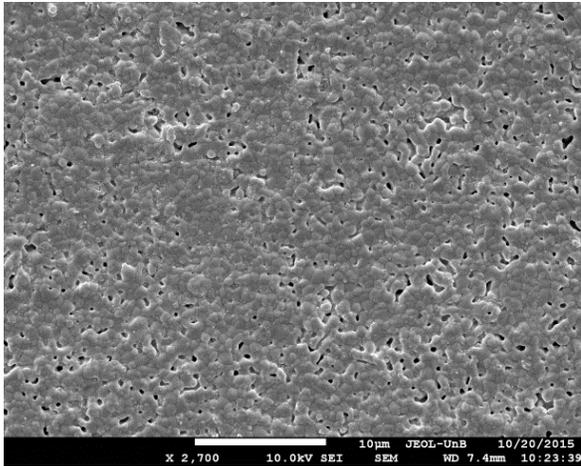


Figura 2.2 Micrografias correspondentes aos sistemas sintetizados por Pechini e sinterizados pelo método tradicional.

ANEXO 3.

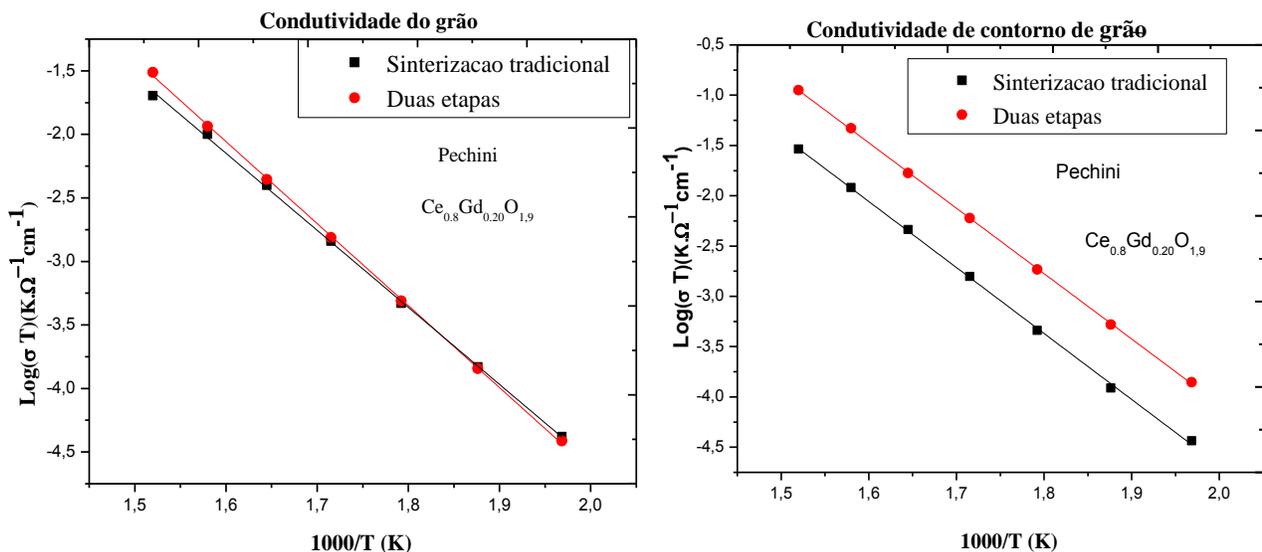


Figura 3.1. Gráficos de Arrhenius da condutividade do grão (A) e do contorno de grão (B) do sistema $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ obtido por Pechini e sintetizado pelo método tradicional e em duas etapas.

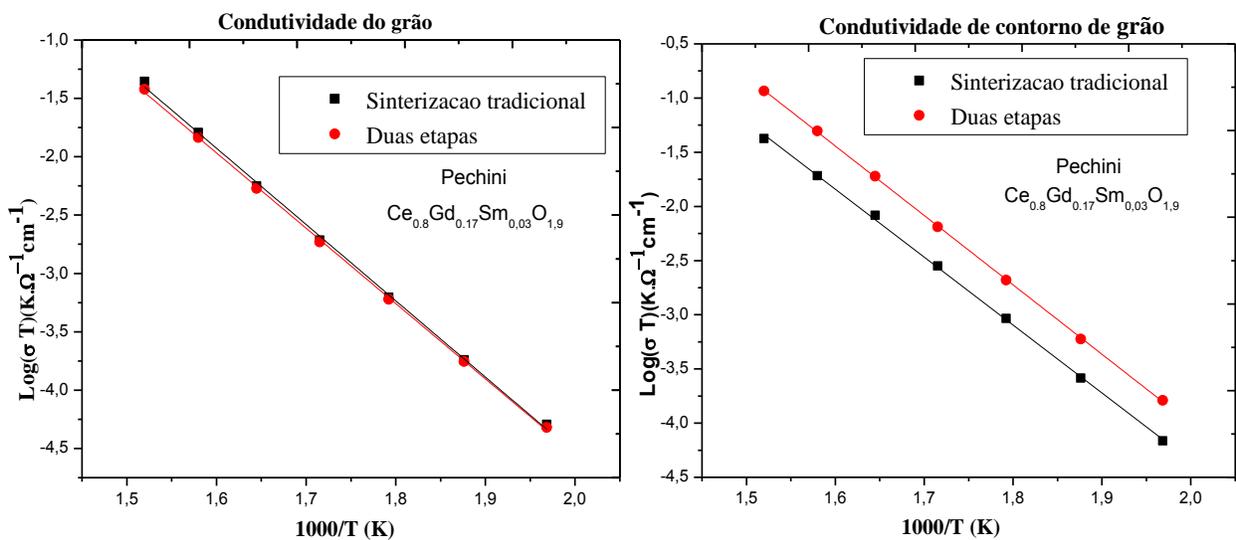


Figura 3.2. Gráficos de Arrhenius da condutividade do grão (A) e do contorno de grão (B) do sistema $Ce_{0.8}Gd_{0.17}Sm_{0.03}O_{1.9}$ obtido por Pechini e sintetizado pelo método tradicional e em duas etapas.

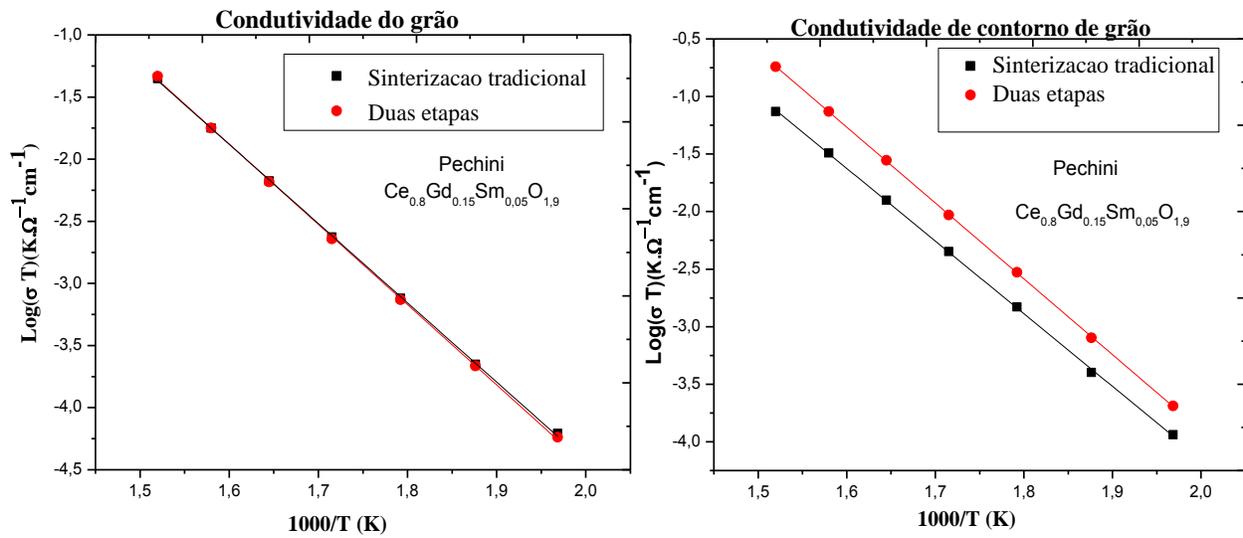


Figura 3.3. Gráficos de Arrhenius da condutividade do grão (A) e do contorno de grão (B) do sistema $Ce_{0.8}Gd_{0.15}Sm_{0.05}O_{1.9}$ obtido por Pechini e sintetizado pelo método tradicional e em duas etapas.

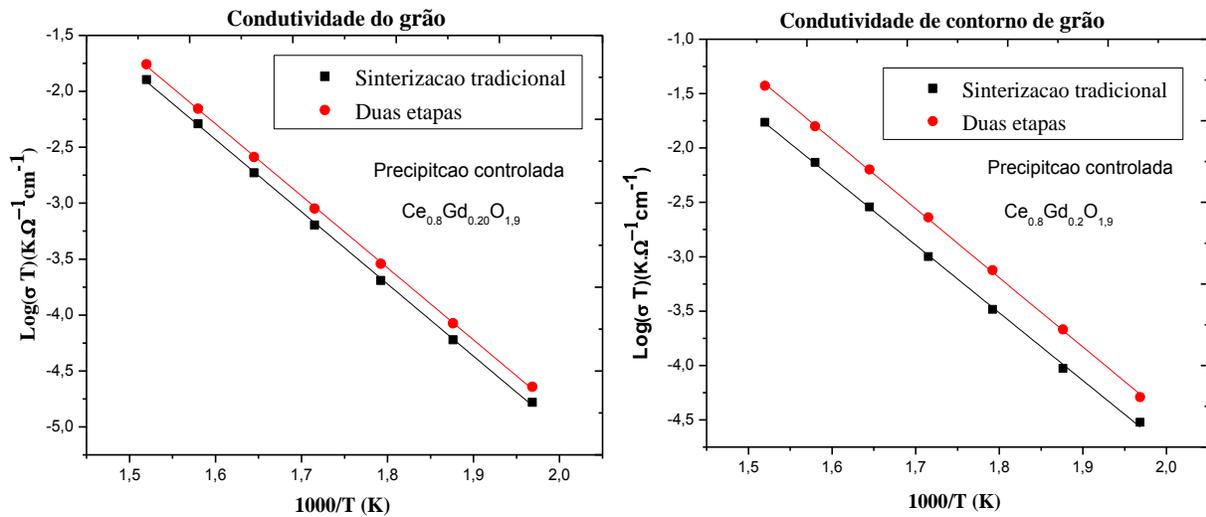


Figura 3.4. Gráficos de Arrhenius da condutividade do grão (A) e do contorno de grão (B) do sistema $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ obtido por precipitação controlada e sintetizado pelo método tradicional e em duas etapas

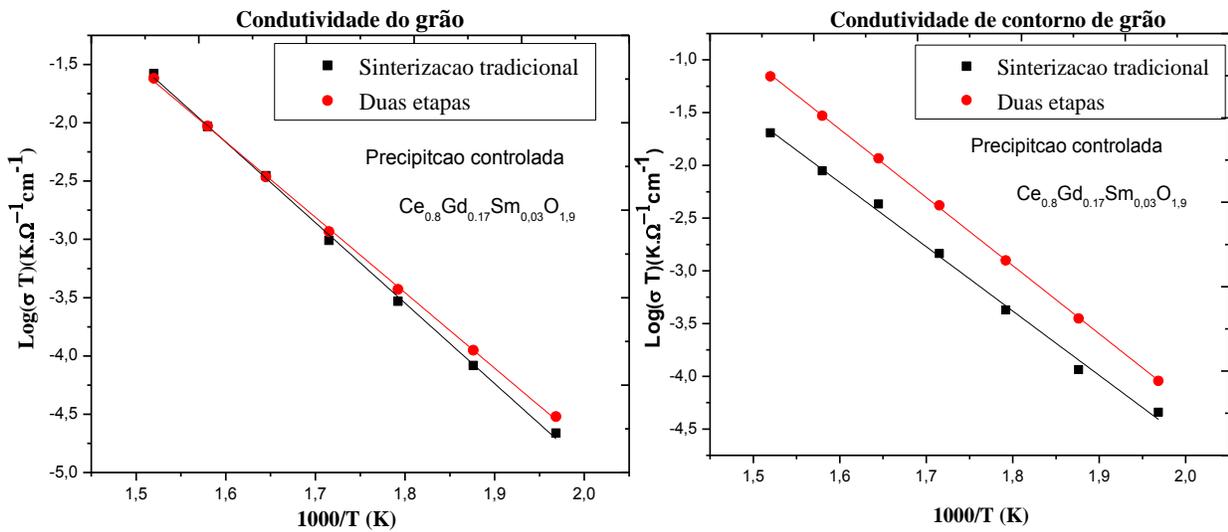


Figura 3.5. Gráficos de Arrhenius da condutividade do grão (A) e do contorno de grão (B) do sistema $Ce_{0.8}Gd_{0.17}Sm_{0.03}O_{1.9}$ obtido por precipitação controlada e sintetizado pelo método tradicional e em duas etapas.

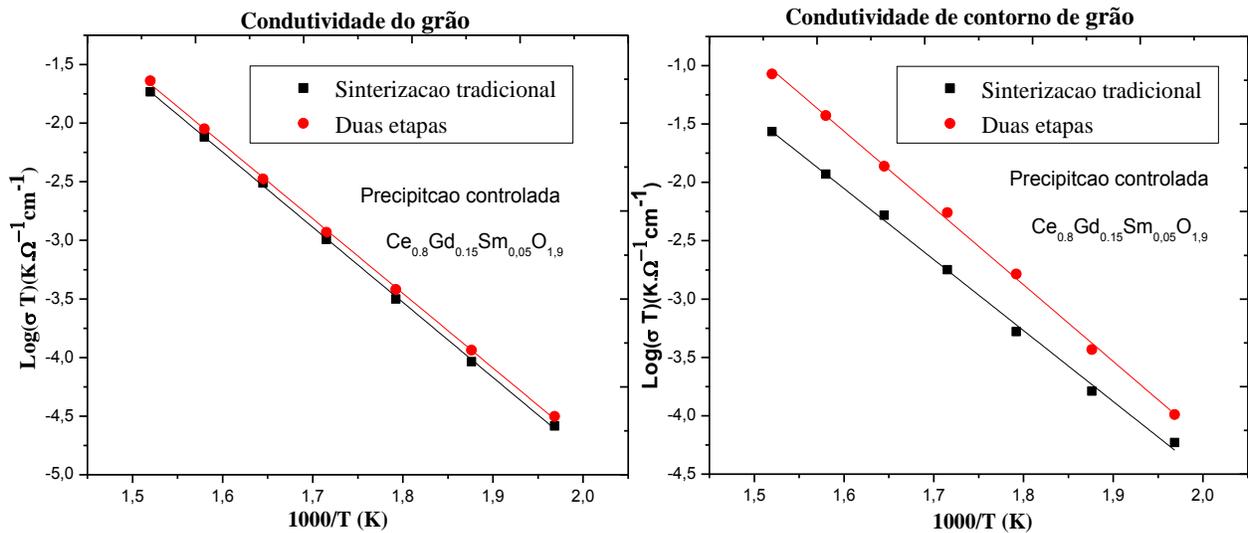


Figura 3.6. Gráficos de Arrhenius da condutividade do grão (A) e do contorno de grão (B) do sistema $Ce_{0.8}Gd_{0.15}Sm_{0.05}O_{1.9}$ obtido por precipitação controlada e sintetizado pelo método tradicional e em duas etapas.