

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**OBTENÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS COM
COMPOSIÇÃO $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, PARA APLICAÇÕES EM
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

JESÚS MAURICIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ

ORIENTADOR: COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

PUBLICAÇÃO ENM.DM – 188 A/2013

BRASÍLIA/DF: JUNHO – 2013

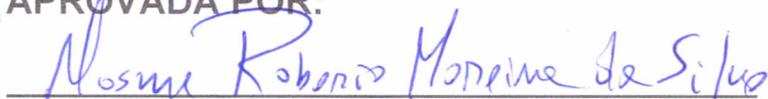
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

OBTENÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS COM COMPOSIÇÃO
 $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL

JESÚS MAURICIO GONZÁLEZ MARTINEZ

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM CIÊNCIAS MECÂNICAS.

APROVADA POR:



Prof. COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA, PhD (ENM-UnB)
(Orientador)



Prof. PALLOMA VIEIRA MUTERLLE, PhD (ENM-UnB)
(Examinador Interno)



Prof. DANIEL MONTEIRO ROSA, PhD (GAMA-UnB)
(Examinador Externo)

BRASÍLIA/DF, 21 DE JUNHO DE 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

GONZALEZ MARTINEZ JESÚS MAURICIO

Obtenção de Eletrólitos Sólidos com Composição $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$, para Aplicações em Células a Combustível [Distrito Federal] 2013.

xviii, 81p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2013).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Eletrólitos Sólidos

2. Ceria dopada com gadolína

3. Método Pechini

4. Condutividade iônica

I. ENM/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

GONZALEZ M., J. M. (2013). Obtenção de Eletrólitos Sólidos com Composição $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$, para Aplicações em Células a Combustível. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM.DM – 188 A/2013, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 98 p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Jesús Mauricio González Martínez.

TÍTULO: Obtenção de Eletrólitos Sólidos com Composição $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$, para Aplicações em Células a Combustível.

GRAU: Mestre

ANO: 2013

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

Jesús Mauricio González Martínez
SCRN 712/713, Bloco D, Entrada 8, Apto 302.
70.760-640 Brasília – DF – Brasil.

DEDICATÓRIA

*À minha mãe, Gladys Stella e minha avó, Carlina,
por todo o amor, educação, apoio
e compreensão que sempre me brindaram.
Tudo o que eu tenho conseguido até agora,
é graças a vocês.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as bênçãos recebidas. Por brindar-me a fortaleza e a sabedoria para afrontar cada um dos desafios presentes no decorrer do tempo.

Ao professor Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva pela orientação, apoio e conselhos no decorrer do mestrado.

Aos membros da banca examinadora professora Dra. Palloma Vieira Muterlle e o professor Dr. Daniel Monteiro Rosa pela participação e sugestões apresentadas.

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

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À Dra. Ana Cândida Martins Rodrigues e todo o pessoal do Laboratório de Materiais Vítreos da Universidade Federal de São Carlos pela ajuda na realização das caracterizações elétricas.

A meu pai (*in memoriam*). Este logro também é seu. Obrigado por tudo.

À minha namorada Paula, por todo o amor, colaboração e apoio que sempre recebi de você. O tempo que temos compartilhado tem sido maravilhoso, e sei que o que vem será melhor.

A minha família por todo o carinho, apoio e ajuda que sempre me brindaram em todo momento. As lembranças dos bons momentos vividos com cada um de vocês foram minha fortaleza.

A meus amigos e colegas. Muito obrigado pelos momentos de alegria e apoio, fazendo que este tempo longe de casa e de meus entes queridos fosse mais agradável.

Ao professor Dr. José Alvez Dias e a professora Dra. Maria José Sales por permitir o uso dos equipamentos ATD/TG, FTIR e DRX do Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

À professora Dra. Sônia Nair Bão por permitir o uso do MEV do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília.

Ao pessoal das oficinas de Engenharia Mecânica (SG-9), pela ajuda e colaboração que me prestaram em todo momento.

RESUMO

OBTENÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS COM COMPOSIÇÃO $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$, PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Autor: Jesús Mauricio González Martínez.

Orientador: Cosme Roberto Moreira da Silva

Programa de Pós-graduação em Ciências Mecânicas

Brasília, Junho de 2013

Este trabalho desenvolveu cerâmicas condutoras iônicas de céria dopada com gadolínio formando o sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$, visando seu uso como eletrólito em células a combustível de óxido sólido. O pó foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) a partir de nitratos hexahidratados de cério e gadolínio, de maneira a obter uma resina, posteriormente caracterizada por análise térmica diferencial/termogravimétrica (ATD/TG) e espectroscopia de infravermelho (FTIR). Com o objetivo de comparar a influência da temperatura de calcinação na condutividade iônica nas amostras sinterizadas, esta resina foi calcinada às temperaturas de 600 e 800 °C, resultando em óxidos cristalinos nos quais foi identificada a fase tipo fluorita por meio da difratometria de raios-X (DRX). Parte do pó calcinado, às diferentes temperaturas, foi submetido à moagem mecânica por moinho de atrição. Finalmente foram obtidos corpos-de-prova por prensagem uniaxial a frio e sinterização a 1500 °C, estes apresentaram densidades aparentes acima do 90% medidas pelo método de Arquimedes. Realizou-se a avaliação da morfologia através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e caracterização elétrica por meio de espectroscopia de impedância complexa (EIC).

A caracterização elétrica mostrou que a maior eliminação do material orgânico obtida nas amostras calcinadas à temperatura de 800°C, não garantiu um incremento da condutividade de contorno de grão, normalmente menor que a condutividade de grão e associada à presença de impurezas na amostra. Por outro lado, o comportamento elétrico das amostras mostrou-se altamente influenciado pela morfologia final do grão e do contorno de grão, que por sua vez é condicionada por cada um dos processos realizados (sínteses, calcinação, moagem e sinterização).

ABSTRACT

OBTAINING SOLID ELECTROLYTE WITH COMPOSITION $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ FOR APPLICATIONS IN FUEL CELLS

Author: Jesús Mauricio González Martínez.
Supervisor: Cosme Roberto Moreira da Silva
Master degree in Mechanical Sciences
Brasília, June de 2013

This work developed ion conductive ceramic of gadolinia doped ceria, forming $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ system, aiming its use as electrolyte in solid oxide fuel cells. The powder was synthesized by the polymeric precursor method (Pechini) from cerium and gadolinium nitrates hexahydrates, so as to obtain a resin which was characterized by differential thermal analysis/thermogravimetry (DTA / TG), and infrared spectroscopy (IR). Aiming to compare the calcination's temperature influence on ionic conductivity in sintered samples, this resin was calcined at 600 and 800°C, resulting in crystalline oxides in which a fluorite phase type was identified by X-ray diffraction (XRD). Part of the calcined powder at different temperatures, was subjected to mechanical milling by attrition mill. Finally, test samples were obtained by uniaxially cold pressed and sinterization at 1500°C, with bulk densities above 90% measured by Archimedes method. Morphology evaluation was performed by scanning electron microscopy (SEM) and electrical characterization obtained by complex impedance spectroscopy (CIS).

Electrical characterization showed that the major elimination of material organic in calcined samples at 800°C, did not guarantee an increase in grain boundary conductivity, usually lower than grain conductivity and associated with impurities presence in the sample. On the other hand, samples electrical behavior were strongly influenced by the morphology of the final grain and grain boundary, which in turn is conditioned by each one of the processes performed (synthesis, calcination, milling and sintering).

SUMÁRIO

	Pág
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVOS.....	3
1.1.1. Objetivo Geral.....	3
1.1.2. Objetivos Específicos.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	4
2.1.1. Historia.....	5
2.1.2. Princípio de Funcionamento.....	5
2.1.3. Tipos de Células.....	7
2.2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO.....	8
2.2.1. Eletrólito Sólido.....	10
2.2.2. Céria.....	11
2.2.3. Eletrólito Sólido Baseado em Céria Dopada com Gadolínia	12
2.3. OBTENÇÃO DE ELETRÓLITO SÓLIDO.....	15
2.3.1. Obtenção dos Pós de Céria Dopada com Gadolínia.....	15
2.3.2. Sinterização.....	18
2.3.3. Densidade Aparente.....	20
2.4. CARATERIZAÇÕES ELÉTRICAS.....	20
2.4.1. Condutividade Elétrica.....	20
2.4.2. Espectroscopia de Impedância.....	22
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	28
3.1. MATERIAIS.....	29
3.2. OBTENÇÃO DOS PÓS.....	29
3.2.1. Obtenção dos pós pelo Método Pechini.....	29
3.2.2. Calcinação.....	31
3.2.3. Moagem.....	32
3.3. CARATERIZAÇÃO DOS PÓS.....	33

3.3.1. Análises térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)	34
3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	35
3.3.3. Difractometria de Raios X (DRX).....	35
3.3.4. Dilatometria.....	36
3.4. CONFORMAÇÃO DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS.....	37
3.4.1. Compactação.....	37
3.4.2. Sinterização.....	38
3.5. CARATERIZAÇÕES DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS.....	39
3.5.1. Medidas de Densidade Aparente.....	39
3.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
3.5.3. Espectroscopia de Impedância Complexa (IC).....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1. ANÁLISES TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA..	42
4.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	46
4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	48
4.4. DILATOMETRIA.....	51
4.5. MEDIDAS DE DENSIDADE.....	52
4.6. MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA.....	54
4.6.1. Pós calcinados.....	54
4.6.2. Amostras sinterizadas.....	56
4.7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEXA.....	63
5. CONCLUSÕES.....	73
REFERENCIAS BOBLOGRAFICAS.....	75

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabela 2.1. Materiais usados na síntese do pó pelo método Pechini.....	29
Tabela 3.2. Denominação dos corpos de prova de acordo com as variações nos processos de calcinação, moagem e sinterização.....	38
Tabela 4.1. Densidade e densidade relativa dos corpos de prova.....	52
Tabela 4.2. Condutividades de grão, contorno de grão e total a 400°C em todas as amostras estudadas.....	67
Tabela 4.3. Energias de ativação calculadas para o grão, o contorno de grão e total em todas as amostras estudadas pelos gráficos de Arrhenius.....	71

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Esquema da configuração e funcionamento básico de uma célula a combustível.....	6
Figura 2.2. Esquema da configuração planar da célula unitária de uma célula a combustível de óxido sólido.....	9
Figura 2.3. Representação esquemática da estrutura cristalina da solução sólida de céria dopada com gadolínia.....	14
Figura 2.4. Esquema das reações desenvolvidas no processo Pechini..	17
Figura 2.5. Impedância Z representada no plano complexo.....	24
Figura 2.6. Esquema e diagrama de Nyquist característico de um circuito composto por uma resistência r em série com um circuito RC ligado em paralelo.....	24
Figura 3.1. Fluxograma do procedimento experimental.....	28
Figura 3.2. Etapas do Método Pechini: (a) Início do processo de polimerização (b) fim do processo de polimerização (c) Espuma resultante da queima do gel.....	31
Figura 3.3. Forno Nabertherm LHT407GN6.....	32
Figura 3.4. Conjunto de recipiente e haste que conformam o moinho.....	33
Figura 3.5. Equipamento para as Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica Shimadzu DTG-60H.....	34

Figura 3.6	Espectrômetro de Radiação Infravermelha Varian 640-IR.....	35
Figura 3.7	Difratômetro de Raios X Shimadzu XRD 6000.....	36
Figura 3.8	Dilatômetro Óptico Expert System Solutions, Misura HSM ODHT.....	36
Figura 3.9	Prensa Hidráulica Marcon MPH-10.....	37
Figura 3.10	Balança de Precisão Shimadzu AUY-220.....	39
Figura 3.11	Microscópio de Varredura Eletrônica Jeol JSM-7001F.....	40
Figura 3.12	Forno Espetroscopia de Impedância Solartron 1260.....	41
Figura 4.1	Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da resina resultante do método Pechini para a obtenção de céria dopada com gadolínia.....	42
Figura 4.2	Análise térmica diferencial e termogravimétrica da resina resultante do método Pechini para a obtenção da céria.....	44
Figura 4.3	Análise térmica diferencial e termogravimétrica da resina resultante do método Pechini para a obtenção da gadolínia.	45
Figura 4.4	Espectros de absorção de radiação infravermelha da resina resultante do método Pechini, e amostras calcinadas a 600 e a 800°C.....	47
Figura 4.5	Difratograma de raios X da céria dopada com gadolínia calcinada a 600 e 800°C, e sinterizada a 1500°C.....	49
Figura 4.6	Retração da céria dopada com gadolínia calcinada a 600°C.	51

Figura 4.7	Micrografias dos pós de céria dopada com gadolína sem moagem e calcinados com patamar de uma hora a (a) 600°C (b) 800°C.....	55
Figura 4.8	Micrografias dos pós de céria dopada com gadolína calcinados a 600°C com patamar de uma hora (a) com moagem e (b) sem moagem.....	55
Figura 4.9	Micrografias dos pós de céria dopada com gadolína calcinados a 800°C com patamar de uma hora (a) com moagem e (b) sem moagem.....	56
Figura 4.10	Micrografia da amostra 6M15.....	57
Figura 4.11	Histograma do tamanho de grão da amostra 6M15.....	58
Figura 4.12	Micrografia da amostra 6SM15.....	59
Figura 4.13	Histograma do tamanho de grão da amostra 6SM15.....	59
Figura 4.14	Micrografia da amostra 8M15.....	60
Figura 4.15	Histograma do tamanho de grão da amostra 8M15.....	61
Figura 4.16	Micrografia da amostra 8SM15.....	62
Figura 4.17	Histograma do tamanho de grão da amostra 8SM15.....	62
Figura 4.18	Espectroscopia de impedância da amostra 6M15 a diferentes temperaturas.....	64
Figura 4.19	Espectroscopia de impedância a 190°C, para todas as amostras.....	65

Figura 4.20	Condutividade total em função da temperatura de todas as amostras.....	68
Figura 4.21	Gráficos de Arrhenius da condutividade de grão.....	69
Figura 4.22	Gráficos de Arrhenius da condutividade de contorno de grão.....	70
Figura 4.23	Gráficos de Arrhenius da condutividade total.....	70

LISTA DE SIMBOLOS

H^+	Íons de Hidrogênio
O^{2-}	Íons de Oxigênio (\cdot)
TR	Metal de terra rara
Ce^{4+}	Cátion Cério
Gd^{3+}	Cátion Gadolínio
Sm^{3+}	Cátion Samario
$V_{\dot{O}}$	Vacância de Oxigênio
M_{Ce}	Massa atômica do Cério
M_{Gd}	Massa atômica do Gadolínio
M_O	Massa atômica do Oxigênio
N_A	Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
a_0	Parâmetro de rede
V	Diferença de potencial ou Tensão Elétrica
I	Corrente elétrica
R	Resistência elétrica
ρ	Resistividade
σ	Condutividade
T	Temperatura
E_a	Energia de Ativação
K	Constante de Boltzmann ($8,617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$)
Z	Impedância elétrica
ω	Frequência angular
θ	Diferença de fase entre a tensão e a corrente elétrica

C	Capacitância
Q	Carga armazenada no capacitor
Z'	Parte real da impedância no plano complexo
Z''	Parte imaginária da impedância no plano complexo
(hkl)	Índices de Miller
D	Distancia entre átomos
T	Tamanho médio do cristalito
B	Largura à meia altura do pico
λ	Cumprimento de onda
6M15	Amostra com calcinação a 600°C, moagem e sinterizada a 1500°C
6SM15	Amostra com calcinação a 600°C, sem moagem e sinterizada a 1500°C
8M15	Amostra com calcinação a 800°C, moagem e sinterizada a 1500°C
8SM15	Amostra com calcinação a 800°C, sem moagem e sinterizada a 1500°C

LISTA DE ABREVIATURAS

ATD/TG	Análise Térmico Diferencial e Termogravimétrica
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho
DRX	Difração de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EIC	Espetroscopia de Impedância Complexa
AFC	Células a Combustível Alcalinas
PAFC	Células a Combustível de Ácido Fosfórico
MCFC	Células a Combustível de Carbonato Fundido
SOFC	Células a Combustível de Óxido Sólido
CDG	Céria dopada com Gadolínia
AC	Ácido Cítrico
EG	Etileno Glicol
CDS	Céria dopada com Samaria
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards

1. INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente e o aquecimento global por causa de consumos energéticos com resíduos fósseis, como no caso do petróleo, é um problema que a ciência do último século está procurando solucionar. Uma das soluções para estes problemas é encontrar novas fontes de energia que sejam limpas, renováveis, eficientes e que atendam às necessidades do mundo atual em capacidade e custo.

Muitas alternativas vêm sendo estudadas para dar solução à geração de energia renovável e limpa. As mais conhecidas são: energia solar, energia eólica, energia geotérmica e a energia do hidrogênio. Dentro desta última encontra-se as células a combustível, que usam o hidrogênio ou hidrocarbonetos como combustível na maioria dos casos.

A célula a combustível, também conhecida como pilha combustível, foi obtida pela primeira vez há 170 anos. O princípio de seu funcionamento é uma reação química, normalmente entre hidrogênio e oxigênio, gerando energia elétrica e água como resíduo da reação. Apesar dos benefícios ambientais e a alta eficiência associados às células combustíveis, sempre houve dificuldades com esta tecnologia para transformar o protótipo experimental em um produto industrial comercialmente viável (Acres, 2001).

O desenvolvimento de novos materiais e novas tecnologias tem atraído o interesse científico nas células a combustível há décadas, convertendo esta tecnologia em uma realidade. Porém, o uso em larga escala continua encontrando dificuldades, gerando desafios que hoje constituem um campo de pesquisa relativamente amplo e interdisciplinar, focado nas áreas de conhecimento relacionadas com o desenvolvimento de materiais mais eficientes e com custos acessíveis, a partir da combinação de diferentes composições e técnicas de processamento.

Existem diferentes tipos de células combustíveis que basicamente tem o mesmo princípio de funcionamento, e que de acordo com sua natureza, oferecem vantagens e desvantagens que condicionam seu desempenho e sua aplicação. Um desses tipos de células a combustível são as de óxido sólido, onde suas principais características são as temperaturas de operação relativamente elevadas (entre 600 e 1000°C) e conformação de dispositivos inteiramente no estado sólido. O eletrólito sólido, empregado nesta tecnologia, é um elemento baseado em materiais cerâmicos de alta condução iônica, a qual apresenta valores aceitáveis à temperaturas mencionadas, e em consequência determina a temperatura de operação deste tipo de célula (Daniel Z. De Florio, et al. 2007).

As altas temperaturas de operação das células a combustível de óxidos sólido conferem importantes propriedades, como alta eficiência, flexibilidade na seleção do combustível, favorecer processos electroquímicos e alta tolerância a impurezas do combustível. Porém, estas altas temperaturas elevam os custos de funcionamento e fabricação, condicionando esta tecnologia a ser composta por materiais especializados para tais condições de operação e limitando a sua vida útil. Então, os maiores desafios tecnológicos a serem superados para a viabilização comercial das células a combustível de óxido sólido, estão relacionados com a redução da temperatura de operação, principalmente do eletrólito sólido (Acres, 2001; Daniel Z. De Florio et al., 2007; Ormerod, 2003).

Inicialmente, a zircônia estabilizada com ítria foi a composição mais estudada como eletrólito de óxido sólido. Esta composição apresenta um bom comportamento elétrico, mas exige temperaturas de operação entre 750 e 1000°C (Ormerod, 2003). Neste sentido os eletrólitos baseados em céria têm sido extensamente apontados na literatura como a melhor alternativa, já que estes eletrólitos conseguem operar com valores de condutividade semelhantes aos da zircônia estabilizada com ítria com 100°C a menos nas temperaturas de operação (Eguchi, 1997; Inaba & Tagawa, 1996; Moure, Tartaj, & Moure, 2009).

Entretanto, algumas dificuldades permanecem não solucionadas na obtenção de eletrólitos sólidos baseados em céria. As principais são: a baixa sinterabilidade do material e a baixa condutividade dos contornos de grão,

normalmente associada à presença de impurezas na amostra. Com estes antecedentes, foram estudados no presente trabalho os efeitos da temperatura de calcinação e a moagem mecânica por moinho de atrição.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Estudar os efeitos dos processos de calcinação e moagem mecânica na condutividade iônica de eletrólitos sólidos baseados no sistema $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Obter pós finos, com tamanho de cristalito nanométrico, baseados no sistema $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, pelo método de síntese dos precursores poliméricos (método Pechini). Buscar-se-á favorecer características morfológicas que influenciem positivamente na condutividade iônica das amostras sinterizadas.
- Caracterizar o pó sintetizado, determinando seu comportamento térmico para a formação do óxido, a presença de matéria orgânica e nitratos originadas no método de sínteses e identificar a fase cristalina.
- Obter corpos de prova sinterizados densos e determinar seu comportamento elétrico via espectroscopia de impedância, diferenciando-se as condutividades de grão e de contorno de grão.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão expostos os fundamentos teóricos mais relevantes para a realização deste trabalho, efetuando-se uma revisão do estado da arte das células a combustível como principal motivador para a realização deste projeto de pesquisa. Além disso, será mencionada uma breve revisão bibliográfica sobre a célula e conceitos básicos, tais como: processos de sínteses, sinterização, condutividade elétrica, condutividade iônica e a técnica de espectroscopia de impedância complexa.

2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Células a combustível (também conhecidas como pilhas a combustível) têm atraído grande interesse dos centros de pesquisa devido ao grande potencial para geração de energia em aplicações estacionárias, portáteis e de transporte, e à crescente necessidade de fontes de energia sustentáveis (Amado, et al., 2007; Ormerod, 2003).

Toda célula a combustível é composta de uma sequência de unidades, cada uma com quatro componentes: o eletrólito, um eletrodo para o oxidante (oxigênio normalmente obtido do ar), outro eletrodo para o combustível (comumente o hidrogênio), e o interconector. Com estes componentes a energia química é convertida diretamente em energia elétrica com eficiência termodinâmica não limitada pelo ciclo de Carnot, atingindo valores superiores a 80% quando há recuperação de calor (Atkinson et al., 2004; Cameron, 1990; De Florio et al, 2004).

Além da alta eficiência, as células a combustível estão livres de ruídos, vibrações e emitem baixíssimas quantidades de elementos poluentes como os óxidos compostos por enxofre, nitrogênio e carbono, convertendo-se numa energia limpa e renovável (Cameron, 1990; Stambouli & Traversa, 2002).

2.1.1. Historia

A célula a combustível foi descoberta em 1839 pelo professor Sir William Grove. O professor realizou experimentos para dissociar a água em hidrogênio e oxigênio por eletrólise em ácido sulfúrico diluído entre eletrodos de platina, descobrindo que o processo era reversível. Ou seja, os gases podem ser recombinados para formar a água e fornecer uma corrente elétrica (Cameron, 1990; Singhal & Kendall, 2003).

Por muito tempo, diferentes pesquisadores tentaram obter células a combustível de maior capacidade, porém sem sucesso, principalmente pelo pouco desenvolvimento de novos materiais. Na Segunda Guerra Mundial, o engenheiro britânico Francis Bacon trabalhou no desenvolvimento de células a combustível que poderiam ser usadas nos submarinos da Marinha Inglesa. Apesar de ser uma tecnologia de alto custo, com as primeiras missões espaciais estas pesquisas tornaram-se realidade, como uma solução de fornecimento de energia e de água para os astronautas (Cameron, 1990; Ormerod, 2003; Singhal & Kendall, 2003; Vargas et al., 2006).

Atualmente, o desenvolvimento de materiais e novas tecnologias têm reduzido os custos de produção das células a combustível. Além disso, os problemas com as reservas dos combustíveis de origem fóssil e a contaminação que estes produzem, incrementam o interesse em soluções energéticas ambientalmente amigáveis como as células a combustíveis (Cameron, 1990; Ormerod, 2003; Singhal & Kendall, 2003; Vargas et al., 2006).

2.1.2 Princípio de Funcionamento

Uma célula a combustível básica é constituída por dois eletrodos e um 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 ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$). Estes elétrons percorrem o circuito externo produzindo energia elétrica por meio de uma carga externa, e chegam ao cátodo para participar no processo de redução do

oxigênio ($\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$). Os ânions de oxigênio produzidos migram do cátodo até o ânodo, passando pelo eletrólito, finalizando o ciclo e obtendo uma reação geral eletroquímica com produção dos elétrons e a água como resíduo ($2H^+ + O^{2-} \rightarrow H_2O$). (Amado et al., 2007; Cameron, 1990; D. Z. de Florio et al., 2004; Stambouli & Traversa, 2002; Vargas et al., 2006; Wendt, Götz, & Linardi, 2000). A configuração básica e os processos que ocorrem na célula a combustível são apresentados na figura 2.1.

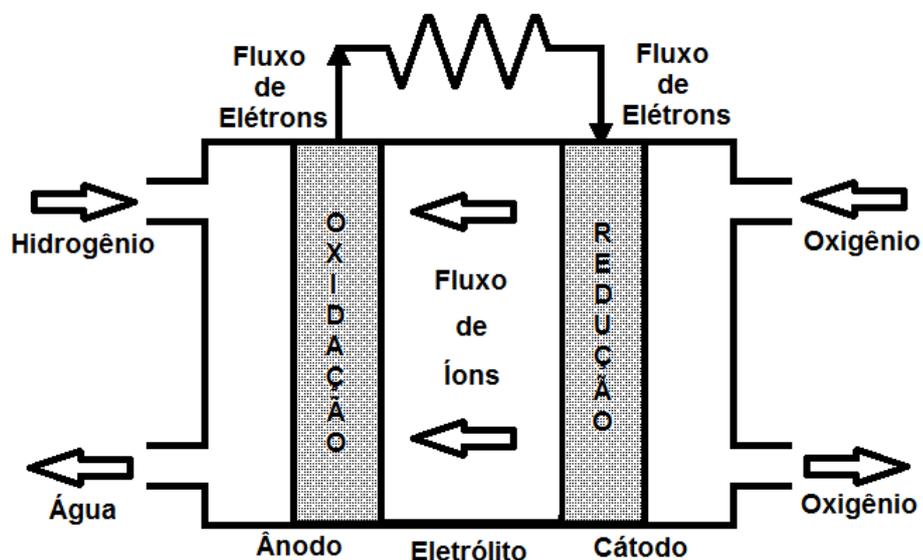


Figura 2.1. Esquema da configuração e funcionamento básico de uma célula a combustível (adaptado de Florio et al., 2004).

O eletrólito participa no fluxo de íons entre os eletrodos e como isolante eletrônico para evitar um curto circuito. O eletrólito pode ser um condutor de íons de oxigênio ou de íons de hidrogênio dependendo do tipo da célula a combustível. A principal diferença é o lado onde é produzida a água. Por exemplo, quando o eletrólito é um condutor de ânions de oxigênio como no caso das células a combustível de óxido sólido, a água é produzida no ânodo onde o hidrogênio é oxidado (figura 2.1) (Cameron, 1990; D. Z. de Florio et al., 2004; Stambouli & Traversa, 2002; Vargas et al., 2006).

2.1.3 Tipos de Células

Existem diferentes tipos de células a combustível que basicamente tem o mesmo princípio de funcionamento, e só são diferenciadas pela natureza do eletrólito, sendo relevante a temperatura de operação e a espécie de íon transportado. A seguir, se expõe uma descrição básica dos cinco principais tipos de células a combustível conforme o tipo de eletrólito (Acres, 2001; Amado et al., 2007; Cameron, 1990; D. Z. de Florio et al., 2004; Ormerod, 2003; Vargas et al., 2006; Wendt et al., 2000):

- **Células a combustível alcalinas (AFC):** utiliza como eletrólito uma solução aquosa que pode ser de hidróxido de potássio ou de sódio. Estas células operam entre 60 e 90°C, com o oxigênio ou o ar como oxidante e como combustível, hidrogênio de alta pureza. Uma das principais desvantagens é a contaminação do eletrólito por absorção de monóxido e dióxido de carbono.
- **Células a combustível de ácido fosfórico (PAFC):** usa como eletrólito o ácido fosfórico, operando entre 160 e 200°C com o oxigênio ou o ar como oxidante e o hidrogênio como combustível. Ao contrário das células a combustível alcalinas, as de ácido fosfórico não precisam de hidrogênio puro para operar, mas necessitam de um conversor adicional para separar os combustíveis hidrocarbonetos em hidrogênio e dióxido de carbono.
- **Células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC):** também conhecida como célula a combustível de membrana polimérica, por usar como eletrólito uma membrana polimérica condutora de prótons, também usa o hidrogênio como combustível e o oxigênio como oxidante, operando entre 60 e 80°C. Não precisa de hidrogênio puro, mas também requer um conversor adicional como as PAFC's.
- **Células a combustível de carbonato fundido (MCFC):** usam como eletrólito carbonatos fundidos de potássio e lítio que requerem temperaturas de operação entre 650 e 700°C. Este tipo de células são

menos suscetíveis ao envenenamento por monóxido de carbono que as anteriores, podendo utilizar combustíveis hidrocarbonetos com alto teor de carbono.

- **Células a combustível de óxido sólido (SOFC):** usam como eletrólito pós cerâmicos baseados em óxidos inorgânicos, como a composição estudada neste trabalho. Devido às altas temperaturas de operação, estas células podem trabalhar sem dificuldades com hidrocarbonetos como combustíveis e o oxigênio ou o ar como oxidante. Geralmente, estes tipos de células estão baseadas em zircônia estabilizada com ítria, com temperaturas de operação entre 750 e 1000°C, mas, as pesquisas em novos materiais, como a céria, permitem baixar esta faixa de temperatura.

2.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

As células a combustíveis de óxido sólido sempre tem sido associadas ao óxido de zircônio estabilizado com o óxido de ítrio, a partir dos trabalhos realizados por Walther Nernst em 1899, quando encontrou altas condutividades iônicas a elevadas temperaturas nestes materiais. As temperaturas relativamente elevadas de operação (entre 500 e 1000°C) conferem a estas células importantes propriedades, como alta eficiência e flexibilidade na escolha do combustível, mas também geram problemas, como a curta vida útil da célula, a utilização de materiais de alto custo, e longos tempos de aquecimento e resfriamento, o que limita as aplicações para seu uso como fonte de energia (Daniel Z. De Florio et al., 2007). Por isso, as pesquisas nesta tecnologia estão voltadas a diminuir as temperaturas de operação, e conseqüentemente os custos com o estudo de novos materiais, configurações e técnicas na construção das células combustíveis de óxido sólido (Amado et al., 2007; Minh, 1993; Ormerod, 2003).

Como já foi mencionado, o eletrólito determina a temperatura de operação e é determinante na obtenção de uma célula combustível viável. Porém, a construção de outros elementos como os eletrodos e os interconectores, também são determinantes para um ótimo funcionamento da célula a combustível. Na

figura 2.2 é apresentado um exemplo de uma célula unitária na configuração planar onde se encontram os componentes básicos da célula a combustível de óxido sólido (Amado et al., 2007; D. Z. de Florio et al., 2004; Minh, 1993).

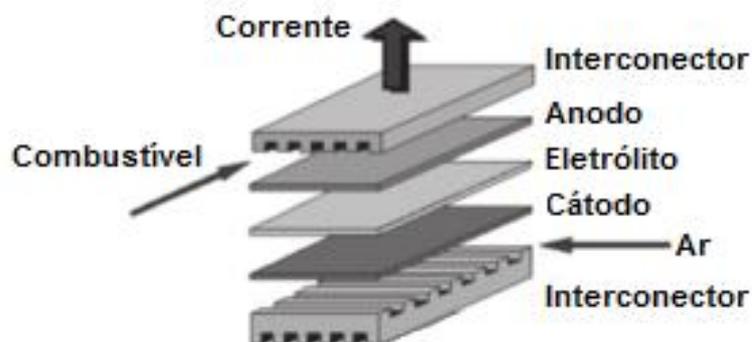


Figura 2.2. Esquema da configuração planar da célula unitária de uma célula a combustível de óxido sólido (adaptado de Amado et al., 2007).

No caso dos eletrodos, além de possuir as características para gerar as reações de redução e oxidação, estes devem ser bons condutores eletrônicos, contar com uma porosidade adequada para o transito dos gases (combustível e agente oxidante), e seus coeficiente de expansão térmica devem ser compatíveis entre eles e com o eletrólito para evitar tensões mecânicas pelas mudanças de temperatura (Atkinson et al., 2004; D. Z. de Florio et al., 2004; Kharton & Marques, 2002; Minh, 1993; Ormerod, 2003).

Além dos eletrodos e o eletrólito que compõem a célula unitária, as células combustíveis de óxido sólido tem um componente denominado *interconector*, que permite empilhar varias células unitárias, o que é necessário para atingir potências elevadas. O interconector liga o ânodo e o cátodo de células unitárias consecutivas, servindo de barreira física separando as atmosferas redutoras e oxidantes. Por isso, deve ter uma baixa permeabilidade ao hidrogênio e ao oxigênio. Além disso, o coeficiente de expansão térmica do interconector deve ser compatível com os outros elementos da célula e a condutividade eletrônica deve

ser alta evitando as perdas por queda ôhmica. É desejável também uma boa condutividade térmica neste componente, especialmente em configurações onde a recuperação do calor ajude outros processos, como a reforma de combustíveis hidrocarbonetos em hidrogênio e dióxido de carbono, hidrocarbonetos fazendo o sistema mais eficiente (Amado et al., 2007; D. Z. de Florio et al., 2004; Minh, 1993).

2.2.1 Eletrólito Sólido

A principal característica de um eletrólito sólido de uma célula a combustível é ter uma alta condutividade iônica, que deve estar na ordem de 10^{-2} S/cm para a temperatura de operação da célula. O eletrólito sólido baseado em materiais cerâmicos pode conduzir íons de hidrogênio (H^+) ou de oxigênio (O^{2-}), dependendo da sua natureza. No caso específico dos principais condutores de oxigênio, estes podem ser classificados quanto às suas estruturas cristalinas em (D. Z. de Florio et al., 2004; Goodenough, 2003):

- Estrutura fluorita (à base de zircônia, de céria, ou $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$).
- Estrutura relacionada à fluorita, como os compostos pirocloro ($\text{TR}_2\text{B}_2\text{O}_7$, TR: metal de terra rara, B: cátion).
- Estruturas de fases do tipo Aurivillius (BMVO_x , B: cátion, por exemplo Bi, M: cátion, por exemplo Cu, Ti).
- Estrutura relacionada à perovskita, com formula geral ABO_3 (A, B: cátions, por exemplo, o titânio de cálcio dopado com alumínio ($\text{CaTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$) e galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$, LSGM).

Para a grande maioria dos condutores de íons oxigênio a condução se dá por meio de sucessivos saltos dos íons oxigênio em posições vacantes na estrutura cristalina. Assim, um dos parâmetros mais importantes para a obtenção de alta condutividade é a concentração de vacâncias de oxigênio, que pode ser de natureza intrínseca ou extrínseca. Os defeitos intrínsecos são fixados pelo

equilíbrio termodinâmico, em compostos puros, enquanto que os defeitos extrínsecos são estabelecidos pela presença de dopantes de diferente valência (aliovalentes). Com a presença do dopante, a rede cristalina forma defeitos iônicos (vacâncias) para manter a neutralidade elétrica, e assim eleva a condutividade iônica do eletrólito (Etsell & Flengas, 1970; Imanaka & Adachi, 1997; Muccillo, 2008; Singhal & Kendall, 2003).

Além de ter uma elevada condutividade iônica, o eletrólito sólido deve apresentar outras propriedades fixadas por considerações eletroquímicas e pela alta temperatura de operação. Estas propriedades são (Etsell & Flengas, 1970; D. Z. de Florio et al., 2004; Ormerod, 2003):

- Condutividade eletrônica deve ser desprezível;
- estabilidade química em presença de atmosferas redutoras e oxidantes;
- quimicamente inerte em relação aos outros componentes da célula;
- estabilidade de fase desde temperatura ambiente até temperaturas acima da temperatura de operação (em torno de 1000°C);
- o coeficiente de expansão térmica deve ser compatível com os outros componentes da célula;
- evitar a mistura do combustível e do gás oxidante. Este elemento deve ser impermeável a gases, ou seja, não deve ser poroso;
- mecanicamente resistente.

2.2.2 Céria

O elemento cério é o mais abundante na crosta terrestre entre os elementos conhecidos como terras raras. O cério tem dois estados de oxidação, +3 e +4, sendo o mais comum o óxido de cério IV (CeO_2), também conhecido como cérria, e que pode ser obtido a partir de oxalatos, nitratos, hidróxidos e sulfatos com diferentes métodos de síntese. A cérria tem a estrutura cúbica simples tipo fluorita (CaF_2), o que favorece a condução de íons oxigênio e seu uso

como eletrólito sólido (Abrão, 1994; Callister & Wiley, 2007; Mogensen, Sammes, & Tompsett, 2000).

A céria é considerada um condutor iônico, mas as baixas concentrações de vacâncias de oxigênio que possui, faz com que a condutividade iônica seja comparativamente pequena com os valores desejados em um eletrólito sólido. Por isso, a concentração das vacâncias de oxigênio, e conseqüentemente a condutividade iônica, devem ser incrementadas dopando a céria com óxidos de menor valência, sendo os mais utilizados os óxidos de terras raras e de terras alcalinas (Etsell & Flengas, 1970; Imanaka & Adachi, 1997; Singhal & Kendall, 2003).

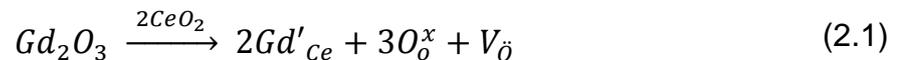
No trabalho de Etsell e Flengas, se apresentam os valores da solubilidade dos diferentes óxidos di e trivalentes na céria encontrando que os óxidos de terras raras como o ítrio, o samário, o európio, o disprósio e o gadolínio são totalmente solúveis na céria. Além da solubilidade, vários autores mencionam a importância que tem outros aspectos para a escolha do dopante que melhore a condutividade iônica da céria, como a entalpia de associação de defeitos, a configuração eletrônica e a proximidade dos raios iônicos da matriz e do dopante, evitando grandes alterações estruturais da rede cristalina e facilitando a formação ordenada de vacâncias de oxigênio (Etsell & Flengas, 1970; Inaba, Sagawa, Hayashi, & Kawamura, 1999; Ou et al., 2008).

2.2.3 Eletrólito Sólido Baseado em Céria Dopada com Gadolína

Vários estudos de eletrólitos baseados em céria dopada com terras raras têm reportado uma condutividade iônica mais elevada do que a zircônia estabilizada com ítria, operando à mesma temperatura. Embora não seja simples a seleção de um elemento dopante, os aspectos mencionados na seção anterior tem concentrado a atenção sobre o uso de ítrio, samário, gadolínio, neodímio e lantânio como dopantes que efetivamente podem melhorar a condutividade iônica de um eletrólito baseado em céria com concentrações específicas (Fu, Chen, & Huang, 2010; Inaba et al., 1999). As pesquisas mais recentes também coincidem com o fato de que uma dopagem de 20% de gadolínio ou de samário exibe as

melhores condutividades devido à pequena entalpia de associação entre o cátion dopante e a vacância de oxigênio, bem como a proximidade dos raios iônicos na estrutura fluorita (Inaba & Tagawa, 1996; Mogensen et al., 1994; T. S. Zhang et al., 2006).

O gadolínio normalmente tem sido escolhido como dopante da céria porque o raio iônico do Gd^{3+} (0,105 nm) é o mais próximo do raio do Ce^{4+} (0,097 nm) mantendo a estrutura cristalina estável ao mesmo tempo em que as propriedades elétricas são melhoradas (Inaba & Tagawa, 1996). Além do raio iônico, o óxido de gadolínio (Gd_2O_3), ou gadolínia, possui estrutura cúbica, o que incrementa a compatibilidade com o óxido de céria para a dopagem. De acordo com a notação de Kröger e Vink, a formação das vacâncias por substituição parcial da gadolínia na matriz da céria é expressa pela equação 2.1 (Fu et al., 2010; Higashi et al., 1999; Khandelwal et al., 2011; Mogensen et al., 1994).



Onde Gd'_{Ce} representa o gadolínio ocupando o sítio do cério, O_o^x representa íon oxigênio da estrutura cristalina e $V_{\bar{O}}$ representa a vacância de oxigênio duplamente ionizada, gerada para manter a neutralidade elétrica na estrutura fluorita. Quando o CeO_2 é dopado com Gd_2O_3 , é produzida uma concentração de vacâncias incrementando o movimento iônico na estrutura pela migração do íon oxigênio (O^{2-}) para uma posição vacante vizinha (Muccillo, 2008). Levando em consideração a equação 2.1, é possível observar que uma vacância de oxigênio é gerada por cada dois íons de gadolínio que dopam a céria o que concorda com a representação da estrutura cristalina do sistema apresentada na figura 2.3.

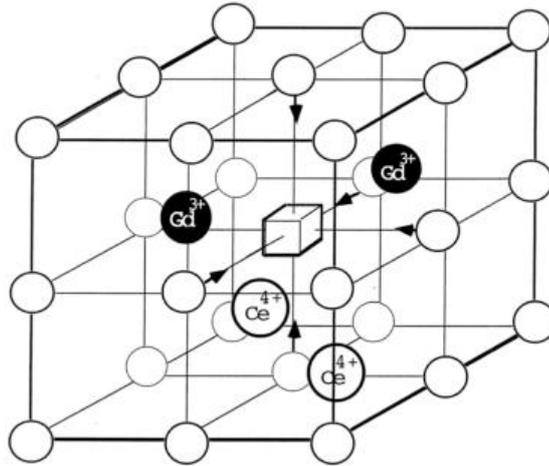


Figura 2.3. Representação esquemática da estrutura cristalina da solução sólida de céria dopada com gadolínio (Inaba et al., 1999).

Na figura 2.3 é representada a estrutura cristalina da céria dopada com gadolínio (CDG). Onde os círculos brancos menores representam os íons oxigênio, os íons Gd^{3+} e Ce^{4+} ocupam alternadamente os centros dos cubos pequenos que contem o cubo maior, e o cubo menor que está no centro da estrutura representa a vacância de oxigênio. As setas nos íons de oxigênio representam a possível migração destes para a vacância (Inaba et al., 1999).

Conhecendo a estrutura cristalina da solução sólida CDG e baseando-se no modelo da formação das vacâncias de oxigênio expressado pela equação 2.1, é possível determinar a densidade teórica do sistema CDG utilizando a equação 2.2 (Higashi et al., 1999; Huang, Feng, & Goodenough, 2005; Ma et al., 2004).

$$d_{th} = \left(\frac{4}{N_A a_0^3} \right) \left[(1-x)M_{Ce} + xM_{Gd} + \left(2 - \frac{x}{2} \right) M_O \right] \quad (2.2)$$

Onde M_{Ce} , M_{Gd} , M_O são as massas atômicas dos elementos cério, gadolínio e oxigênio, N_A é o número de Avogadro, a_0 é o parâmetro de rede para a estrutura cúbica e x refere-se ao teor de Gd no sistema $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ (Higashi et al., 1999). Como exemplo, é tomada a dopagem do gadolínio a 20%, que

conforma o sistema alvo deste trabalho, e com os parâmetros de rede referenciados: 0,5422 nm (Etsell & Flengas, 1970), 0,5424 nm (Ivanov et al., 2007), 0,5427 nm (Guan, et al., 2008), 0,5428 nm (Fu et al., 2010), os valores determinados da densidade teórica a partir da equação 2.2 são respectivamente: 7,25 g/cm³, 7,24 g/cm³, 7,23 g/cm³ e 7,22 g/cm³.

2.3 OBTENÇÃO DO ELETRÓLITO SÓLIDO

A obtenção de um eletrólito sólido com elevada condutividade iônica está influenciada por diferentes fatores, sendo os mais importantes a eleição dos materiais e os procedimentos experimentais para a obtenção final dos corpos de prova que foram testados eletricamente. Já foram referenciadas as características que devem possuir os materiais para ser considerado um eletrólito sólido, mas as propriedades destes materiais são alteradas significativamente com os procedimentos experimentais. Por isso, é importante fazer uma revisão dos aspectos mais relevantes dos processos envolvidos desde a obtenção dos pós do sistema CDG, até a conformação e caracterização dos corpos de prova que foram testados como eletrólito sólido.

2.3.1 Obtenção dos Pós de Céria Dopada com Gadolínia

Para a obtenção de pós cerâmicos existem várias técnicas de sínteses, mas nem todas favorecem os melhores resultados. Por exemplo, a síntese convencional é a reação de estado sólido entre os precursores óxidos e/ou os carbonatos mediante processos repetitivos de moagem e calcinação a altas temperaturas, mas a possibilidade de obter heterogeneidade química no composto final é considerável. Por outro lado, as técnicas de síntese baseadas em reações químicas estão atraindo a atenção dos pesquisadores porque permitem obter pó cerâmico de alta pureza, sem aglomerados ou que os mesmos apresentem baixa resistência mecânica, homogeneidade química e com um bom controle do tamanho de partícula. Isto permite atingir densidades relativamente maiores, características fundamentais nas electrocerâmicas, onde as

propriedades são definidas pelas quantidades de óxidos dopantes (Segal, 1997; Shao, Zhou, & Zhu, 2012).

Entre as técnicas de síntese baseados em reações químicas as mais usadas são: combustão, co-precipitação, sol-gel, sais fundidos, hidrotérmica e precursores poliméricos. Neste trabalho a técnica de sínteses usada foi a de precursores poliméricos, baseada na patente desenvolvida por Pechini (Pechini, 1967), porque além de ter as vantagens próprias das técnicas baseadas em reações químicas, também é conhecida pela obtenção de pós ultrafinos de uma grande variedade de óxidos cerâmicos em temperaturas de calcinação relativamente baixas e a baixos custos de produção (Pedro Durán et al., 2002; Xu, Yan, & Chen, 2008).

O princípio do método Pechini baseia-se na habilidade de ácidos α -hidroxicarboxílicos, como o ácido cítrico (AC) para quelar íons metálicos, podendo ser poliesterificados com alcoóis polihidroxilados, como o etileno glicol (EG) formando poliésteres (Pechini, 1967). O processo mais comum consiste na dissolução de 1 mol do metal previamente dissolvido em água e de 2 a 8 mols de AC em um excesso de álcool polihidroxílico. Esta mistura é mantida sob agitação mecânica constante e aquecida a temperaturas abaixo de 100°C até a formação de uma solução clara e homogênea (Pechini, 1967).

Existem duas reações básicas que fazem parte do método Pechini: (1) a quelação entre os cátions complexados e o ácido cítrico e (2) a poliesterificação ocorre entre o quelato citrato metálico e o etileno glicol quando se apresenta a eliminação do solvente aquoso, como são apresentadas esquematicamente na figura 2.4. No início da reação o AC captura o íon metálico, respeitando o número de ligantes que o metal aceita e tem a função de manter a distribuição homogênea e aleatória dos cátions na solução. Adicionando o EG, a solução começa a ser aquecida a temperaturas moderadas (entre 100 e 200°C), e com a evaporação da água ocorre a poliesterificação. Com a remoção do solvente por evaporação no processo de pré-calcinação, não ocorre a cristalização, em vez disso, uma resina polimérica é formada, contendo os metais “presos” na rede polimérica. A calcinação desta resina remove os constituintes orgânicos obtendo

a composição do óxido desejado (Godinho Junior, 2007; Shao et al., 2012; Tai & Lessing, 2011).

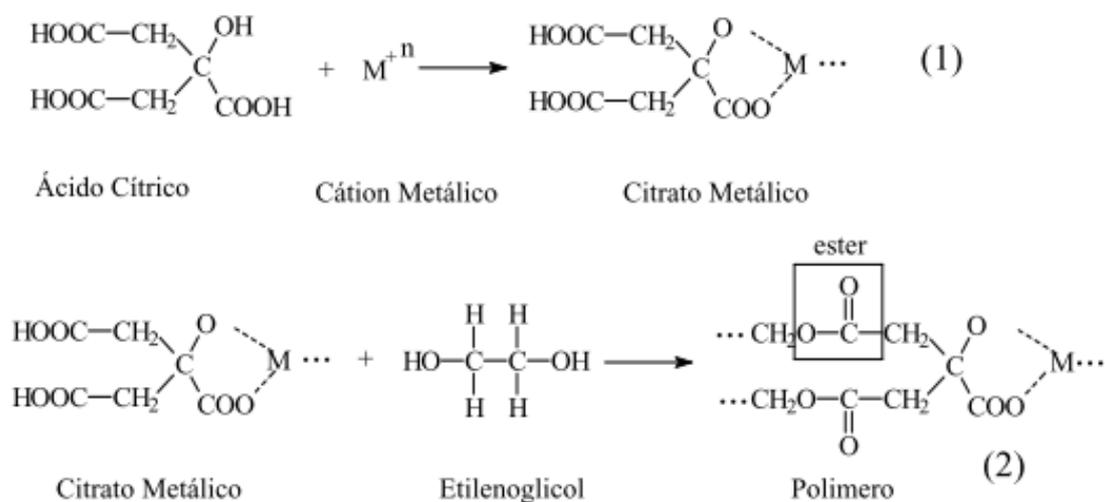


Figura 2.4. Esquema das reações desenvolvidas no processo Pechini (Godinho Junior, 2007)

Nos estudos posteriores à publicação do método Pechini foram feitas algumas alterações à técnica que permitiram melhorar os resultados finais. Uma dessas alterações foi o ajustar o pH, introduzindo o hidróxido de amônio na solução para auxiliar na dissolução de sais de metais. Outra modificação ao método original foi a alteração das proporções da solução composta pelo AC e o EG, já que estudos baseados na viscosidade da solução indicam que a reação de gelificação toma lugar quando a mistura contem entre o 40 e o 57% de AC. Utilizar uma proporção adequada de AC-EG permite obter uma resina polimérica altamente porosa formando uma espécie de “espuma”. Esta espuma indica que as reações quelantes ocorreram de forma homogênea e a expansão desta indica uma adequada eliminação do EG, reduzindo a quantidade de aglomerados densos e evidenciando a geração de pós cerâmicos finos (Tai & Lessing, 2011; Wang, Maeda, & Awano, 2004).

O processo de calcinação promove a oxidação dos cátions e retira o material orgânico e nitratos envolvidos no processo de sínteses. Porém, não é possível uma remoção completa do material orgânico nem com tratamentos térmicos a temperaturas altas (no entorno de 1000°C), sendo esta a desvantagem mais relevante do método Pechini (Rocha & Muccillo, 2001). Por outro lado, as temperaturas altas de calcinação podem fortalecer aglomerados presentes no pó, elementos indesejados para o processo de sinterização e a obtenção de altas densidades relativas do corpo de prova final (Ma et al., 2004).

Normalmente o processo de moagem, conjuntamente com a calcinação, tem sido amplamente conhecido por participar na obtenção de pós por reação sólida, mas as pesquisas mais recentes tem usado este método para auxiliar na diminuição do número de aglomerados, reduzindo o tamanho de partícula do pó calcinado para atingir uma alta densificação relativa, e conseqüentemente uma boa condutividade iônica (Ferkel & Hellmig, 1999; T. Zhang & Ma, 2004). Outra vantagem que traz o processo de moagem é a redução da temperatura de sinterização em aproximadamente 100°C, resultando em uma redução no consumo de energia (Jan Van Herle et al., 1996; T. Zhang & Ma, 2004). Porém, quando este processo é realizado por um longo período de tempo, este pode introduzir impurezas químicas que alterem o produto final, como acontece nos processos de reação sólida (Segal, 1997).

2.3.2 Sinterização

Este processo é realizado em uma temperatura abaixo da temperatura de fusão do material. Com o incremento da temperatura muitos mecanismos de transporte de massa no pó cerâmico são ativados, experimentando mudanças na microestrutura que produzem uma redução no tamanho da peça, no número e tamanho dos poros e melhorando a integridade mecânica da peça (Callister & Wiley, 2007; Esposito & Traversa, 2008). Com relação a sistemas baseados em mais de uma componente não existe uma teoria geral que possa ser empregada com satisfação, já que cada sistema sinteriza de um modo diferente e somente a experimentação em si pode proporcionar informações das melhores práticas a serem usadas em determinado processo (Silva & Alves Júnior, 1998a).

Uma das desvantagens dos materiais baseados em céria é a dificuldade para sua densificação, inclusive a altas temperaturas de sinterização (Ivanov et al., 2007; G. B. Jung, Huang, & Chang, 2001; T. Zhang & Ma, 2004). Por isso as temperaturas normalmente usadas nos trabalhos de eletrólitos sólidos baseados em céria vão desde 1000 a 1700°C. Um exemplo desta dificuldade é o trabalho feito por Mogensen e colaboradores (Mogensen et al., 1994), onde obteve soluções sólidas de céria dopada com gadolínio (CDG) com o 20% de dopagem, pela técnica dos precursores poliméricos e sinterizadas a 1600°C/2h conseguindo densidades relativas próximas a 90%. Outro exemplo é o trabalho de Zangh e colaboradores (T. Zhang & Ma, 2004), que obteve uma densidade relativa de 93% em soluções sólidas de CDG com a mesma dopagem (20%), usando a técnica de coprecipitação de oxalatos e uma sinterização a 1150°C/2h.

A densificação a altas temperaturas possui vários inconvenientes, como um crescimento rápido do grão, altos custos em equipamentos e consumos de energia. Para solucionar este inconveniente, muitos pesquisadores têm usado novas técnicas como a moagem e o uso de aditivos como os óxidos de cobalto ou gálio em baixas concentrações, para reduzir as temperaturas de sinterização obtendo altas densidades relativas e mantendo as propriedades elétricas.

No caso das soluções baseadas em céria, o dopante influi na temperatura de sinterização. Por exemplo, Esposito e colaborador (Esposito & Traversa, 2008) realizaram testes preliminares de sinterização em amostras de céria dopada com gadolínio (CDG) e com samário (CDS) a uma concentração de 20%, encontrando que as amostras CDG apresentam densificação e crescimento de grão 100°C abaixo das amostras CDS. Este fato é atribuído ao menor raio para os cátions Gd^{3+} em relação aos cátions Sm^{3+} .

O processo de sinterização tradicional é mais usado em escala industrial e em trabalhos de laboratório onde há a necessidade de se utilizar um forno resistivo, normalmente a baixas taxas de aquecimento (2 ou 3°C/min) favorecendo processos de transporte de massa para diminuir o tamanho e a quantidade de poros visando conseguirem-se altas densificações (Silva & Alves Júnior, 1998b).

2.3.3 Densidade Aparente

As medidas de densidade aparente foram realizadas utilizando o princípio de Arquimedes, que afirma que todo corpo mergulhado num líquido está sujeito a uma força denominada empuxo, que atua de baixo para cima, e é igual ao peso do volume de líquido deslocado. A determinação da densidade pelo método de Arquimedes envolve unicamente medidas de massa. Desta forma com a utilização de uma balança analítica o estudo pode ser realizado com grande precisão.

A determinação da densidade é determinada através da seguinte equação (G. B. Jung et al., 2001):

$$\rho_{amostra} = \left(\frac{m_{seco}}{m_{úmida} - m_{imersa}} \right) \rho_{agua} \quad (2.3)$$

Onde a densidade hidrostática das amostras é determinada a partir das massas em seco, úmida e imersa (m_{seco} , $m_{úmida}$, m_{imersa}). Os valores obtidos são comparados com o valor da densidade teórica, visando obter os valores da respectiva densidade relativa. Este valor permite avaliar o grau de densificação da amostra e os efeitos dos processos de calcinação e moagem mecânica.

2.4 CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS

2.4.1 Condutividade Elétrica

A caracterização elétrica permite identificar o comportamento de um material quando uma corrente elétrica passa através dele. Dependendo da aplicação é desejável ou não que os materiais permitam a passagem da corrente elétrica. A lei de Ohm relaciona a facilidade com que uma corrente elétrica ($I(t)$) é transmitida através de um material quando é aplicada uma tensão ($V(t)$) com a equação 2.4 (Callister & Wiley, 2007).

$$V(t) = R \times I(t) \quad (2.4)$$

Onde R é a resistência que o material apresenta em relação à passagem da corrente. Mas este valor depende da configuração geométrica do material, enquanto que a resistividade (ρ) é a propriedade do material que o classifica de acordo a seu comportamento elétrico. Na equação 2.5 se apresenta a relação entre resistência e resistividade (Callister & Wiley, 2007).

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (2.5)$$

Onde l é a distância entre os pontos onde é aplicada a tensão e A é a área de seção transversal do material perpendicular à direção em que é transmitida a corrente elétrica. A resistividade indica a dificuldade que o material tem para conduzir uma corrente elétrica através dele, mas normalmente a caracterização elétrica de um material é fornecida em termos da condutividade elétrica (σ), que especifica a facilidade do material possui para conduzir, ou seja, o contrario da resistividade, o que se expressa matematicamente na equação 2.6 (Callister & Wiley, 2007).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.6)$$

A condução de uma corrente elétrica surge a partir do movimento de partículas eletricamente carregadas, em resposta a um campo elétrico aplicado externamente. Na maioria dos materiais sólidos, uma corrente elétrica resulta do fluxo de elétrons, o que é denominado *condução eletrônica* ($\sigma_{eletrônica}$). Mas também existe nos materiais iônicos, uma corrente elétrica produzida a partir do movimento neto dos íons carregados; o que é conhecido como *condução iônica* ($\sigma_{iônica}$). Então, a *condutividade elétrica total* de um material iônico (σ_{Et}) é igual à soma das condutividades eletrônica e iônica como se apresenta na equação (2.7) (Callister & Wiley, 2007).

$$\sigma_{Et} = \sigma_{eletrônica} + \sigma_{iônica} \quad (2.7)$$

Idealmente no caso dos eletrólitos sólidos, a condutividade eletrônica é depreciable e a condutividade elétrica total é essencialmente iônica. Isto significa que a concentração de defeitos iônicos deve ser superior à de defeitos eletrônicos. A dependência da condutividade iônica com a temperatura é expressa por uma equação do tipo Arrhenius da seguinte maneira (Goodenough, 2003; Guan et al., 2008; Muccillo, 2008):

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (2.8)$$

Onde σ_0 é o fator pré-exponencial da condutividade, E_a é a energia de ativação do processo de condução, K é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

2.4.2 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica relativamente nova, mas muito eficaz na caracterização das propriedades elétricas dos materiais, que por sua vez podem ser relacionadas com outras variáveis físicas como o transporte de massa e a corrosão. Esta técnica pode ser usada para estudar as contribuições elétricas intragranular e intergranular de qualquer tipo de material sólido, sejam iônicos, semicondutores, mistura de eletrônico-iônico, e inclusive isoladores elétricos. A condutividade total é dependente das características da amostra, tais como: composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume de poros e defeitos e tamanho de grão (Barsoukov & Macdonald, 2005).

A impedância elétrica (Z) é uma grandeza complexa e é um conceito mais geral que relaciona a corrente elétrica e a tensão, já que além de considerar a resistência, inclui os efeitos indutivos e capacitivos de um material. A espectroscopia de impedância consiste em obter correntes elétricas alternadas

(equação 2.9), quando é aplicado um campo elétrico alternado de pequena amplitude (equação 2.10), com frequência variável (Muñoz M., 2010).

$$I(t) = I_0 \exp[i(\omega t + \theta)] \quad (2.9)$$

$$V(t) = V_0 \exp(i\omega t) \quad (2.10)$$

A representação da impedância realizada no plano cartesiano com as partes real e imaginária é conhecida como diagrama de Nyquist. Para facilitar o tratamento matemático, as equações 2.9 e 2.10 foram representadas na notação de Euler e de acordo com isto a impedância é dada por a equação 2.11.

$$Z = \frac{V_0}{I_0} e^{-i\theta} = |Z| e^{-i\theta} \quad (2.11)$$

O ângulo θ representa a diferença de fase entre a tensão e a corrente concedendo a componente imaginária à impedância, quando não existe diferença de fase, a impedância é uma quantidade real e representa um sistema puramente resistivo e é regido pela lei de Ohm (equação 2.4). Na forma retangular a impedância é representada pela figura 2.5, o que origina as seguintes equações:

$$Z = |Z| \cos(\theta) + i|Z| \sin(\theta) \quad (2.12)$$

$$Z' = |Z| \cos(\theta) \quad (2.13)$$

$$Z'' = i|Z| \sin(\theta) \quad (2.14)$$

$$Z = Z' + iZ'' \quad (2.15)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (2.16)$$

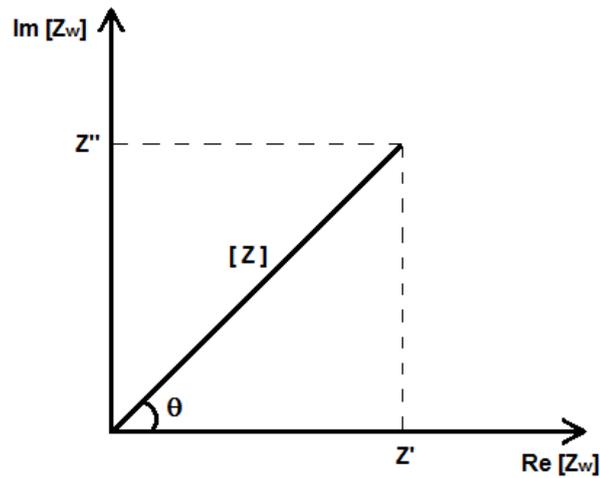


Figura 2.5. Impedância Z representada no plano complexo.

A espectroscopia de impedância é feita considerando que existe uma relação entre a eletroquímica do sistema estudado e a resposta de um circuito equivalente idealizado com componentes de comportamento ideal (Gomes, 2003). Um exemplo do tratamento matemático e a análise da espectroscopia de impedância são descritos a seguir, com base em um circuito composto por uma resistência r em série com um circuito em paralelo de uma resistência R e um capacitor C . O esquema circuitual e o diagrama de Nyquist são apresentados na figura 2.6.

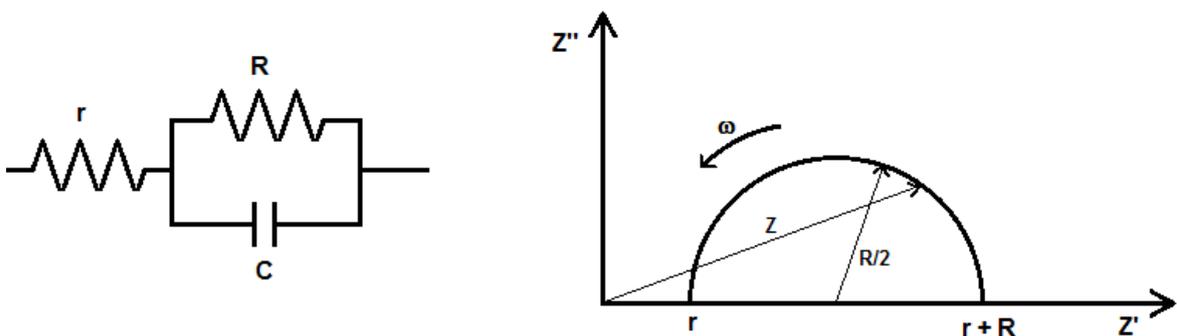


Figura 2.6. Esquema e diagrama de Nyquist característico de um circuito composto por uma resistência r em série com um circuito RC ligado em paralelo (Muñoz M., 2010).

Para um capacitor ideal tem-se que a capacitância é dada por:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.17)$$

onde Q é a carga armazenada no capacitor e V a tensão entre suas placas. Como a corrente elétrica é definida como a variação da carga no tempo (equação 2.18), utilizando as equações 2.9, 2.10 e 2.17, e realizando as operações matemáticas correspondentes é obtida a impedância do capacitor equação 2.21.

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} \quad (2.18)$$

$$I(t) = \frac{d[CV(t)]}{dt} = C \frac{d[V(t)]}{dt} \quad (2.19)$$

$$I(t) = i\omega CV_0 e^{-i\omega t} \quad (2.20)$$

$$Z_C = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{i\omega CV_0 e^{i\omega t}} = \frac{1}{i\omega C} \quad (2.21)$$

A impedância equivalente do circuito RC é dada por:

$$\frac{1}{Z_{RC}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (2.22)$$

Lembrando que a impedância dos elementos puramente resistivos é igual a sua própria resistência ($Z_R = R$) e substituindo o resultado da equação 2.21 na equação 2.22, tem-se:

$$\frac{1}{Z_{RC}} = \frac{1 + i\omega RC}{R} \quad (2.22)$$

$$Z_{RC} = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (2.23)$$

ou seja, a impedância total do circuito é:

$$Z = Z_r + Z_{RC} \quad (2.24)$$

$$Z = r + \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (2.25)$$

Para o segundo termo da equação o numerador e denominador são multiplicados por $(1 - \omega RC)$, para separar a parte real (Z') da imaginária (Z'') como na equação 2.15, tem-se:

$$Z = r + \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \frac{(\omega R^2 C)}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.26)$$

Separando a parte real da imaginária obtém-se:

$$Z' = r + \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.27)$$

$$Z'' = -\frac{(\omega R^2 C)}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.28)$$

Reescrevendo-se a parte imaginária da impedância em função da parte real, e despejando o termo ωRC , tem-se:

$$(Z' - r)\omega RC = -Z'' \quad (2.29)$$

$$\omega RC = \frac{-Z''}{Z' - r} \quad (2.30)$$

Substituindo a equação 2.30 na equação 2.27, tem-se

$$Z' = r + \frac{R}{1 + \left(\frac{-Z''}{Z' - r}\right)^2} \quad (2.31)$$

Reescrevendo-se a equação 2.31 obtém-se:

$$(Z' - r)^2 - R(Z' - r) + (Z'')^2 = 0 \quad (2.32)$$

Para representar a equação 2.29 na forma de quadrado perfeito, se adiciona o fator a ambos os lados da equação $\frac{R^2}{4}$ em ambos os lados da equação:

$$(Z' - r)^2 - R(Z' - r) + \frac{R^2}{4} + (Z'')^2 = \frac{R^2}{4} \quad (2.33)$$

$$\left[(Z' - r) - \frac{R}{2} \right] + [Z'']^2 = \left[\frac{R}{2} \right]^2 \quad (2.34)$$

$$\left[Z' - \left(r + \frac{R}{2} \right) \right]^2 + [Z'']^2 = \left[\frac{R}{2} \right]^2 \quad (2.35)$$

A equação 2.35 representa a equação paramétrica de uma circunferência no plano complexo, centrada no ponto $(Z', Z'') = \left(r + \frac{R}{2}, 0 \right)$ e com raio $\frac{R}{2}$. O que corresponde ao diagrama de Nyquist apresentado na figura 2.5.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo é apresentada a metodologia relacionada com a parte experimental adotada para obtenção e caracterização dos eletrólitos sólidos, baseados em céria dopada com a gadolína, resultando no sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$. O sistema mencionado foi obtido pela técnica de sínteses de precursores poliméricos (método Pechini) a partir dos nitratos de cério e gadolínio. Diferentes caracterizações foram feitas durante o procedimento experimental, visando avaliar cada um dos resultados parciais necessários para obter um eletrólito de boa condutividade iônica a temperaturas intermediárias (500 a 800°C) (Moure et al., 2009). A figura 3.1 apresenta o fluxograma do procedimento experimental.

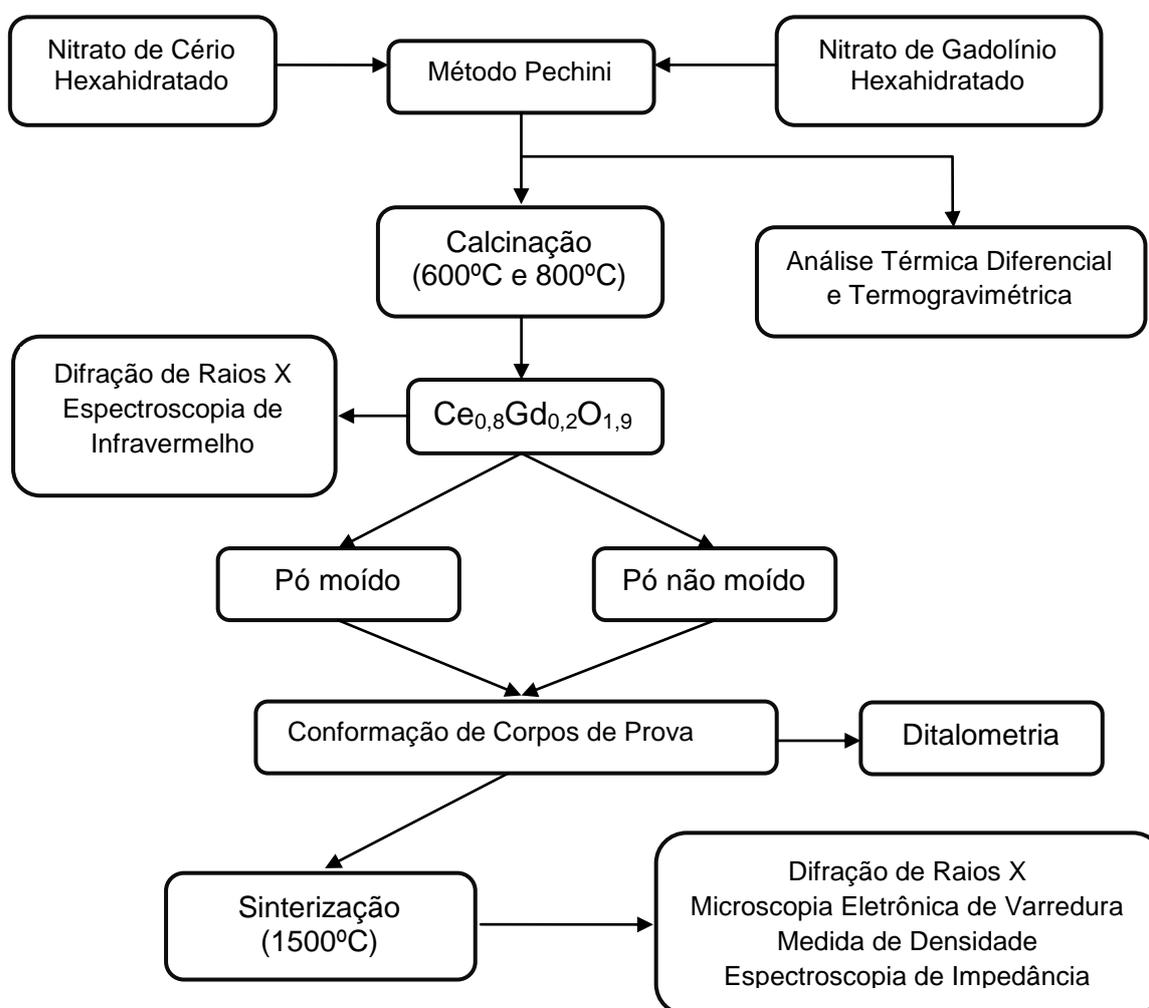


Figura 3.1. Fluxograma do procedimento experimental.

3.1 MATERIAIS

Para a síntese dos pós pelo método Pechini, foram utilizados os materiais relacionados na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Materiais usados na síntese do pó pelo método Pechini.

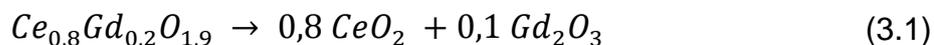
Material	Fórmula Molecular	Fabricante	Pureza	Massa Molecular (g/mol)
Nitrato de Cério Hexahidratado	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Alfa Aesar	99,5%	434,22
Nitrato de Gadolínio Hexahidratado	$Gd(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ($x \cong 6$)	Alfa Aesar	99,9%	451,36
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	J.T. Baker	P.A.	210,139
Etileno Glicol	$C_2H_6O_2$	Vetec	99,5%	62,07
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Mallinckrodt	28,0 – 30,0%	35,046

3.2 OBTENÇÃO DOS PÓS

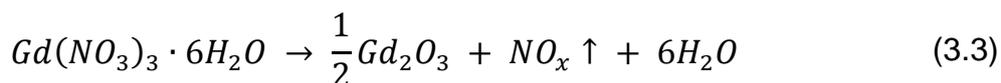
3.2.1 Obtenção dos Pós pelo Método Pechini

Como já foi mencionado na revisão bibliográfica (seção 2.3.1), é importante obter uma resina intermediária que gere pós cerâmicos finos, visando corpos de prova de elevada densidade relativa e conseqüentemente de boa condutividade iônica. Por isso, as relações em mol entre o ácido cítrico (AC) e o etileno glicol (EG), e as do ácido cítrico e o metal, são determinantes nos resultados finais. De acordo com a patente desenvolvida pelo Pechini (Pechini, 1967) e algumas experiências laboratoriais, as relações usadas entre a mistura dos nitratos de cério e gadolínio e do ácido cítrico foram de 1:4, e entre o ácido cítrico e o etileno glicol de 2/3:1 (Tai & Lessing, 2011).

De acordo com o relatado anteriormente, e a informação da tabela 3.1, foram calculadas as quantidades de cada material para a conformação estequiométrica do sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$, tendo em conta a seguinte reação:



Com as quantidades do sistema CDG e dos óxidos de céria e gadolína definidas, foram determinadas e medidas as massas de precursor necessárias para a conformação do sistema CDG na proporção desejada. Nas expressões 3.2 e 3.3 são apresentadas as reações que permitem obter os óxidos de cério e gadolínio dos precursores.



Com todas as quantidades estabelecidas e medidas, a primeira fase consistiu na mistura do AC e o EG sob agitação mecânica à temperatura de 70°C até a obtenção de uma solução homogênea e transparente. Posteriormente, esta solução foi resfriada até a temperatura ambiente, com a subsequente adição dos nitratos de cério e de gadolínio em água destilada, com suas respectivas proporções. Esta mistura foi mantida em agitação constante até obter uma solução homogênea. Neste momento foi adicionado o hidróxido de amônio até estabilizar a solução em um pH = 9, percebendo uma mudança na aparência transparente para uma cor âmbar como se apresenta na figura 3.2 (a) (Tai & Lessing, 2011).

Com o pH estável e sob agitação mecânica constante, a solução foi aquecida e mantida a temperatura de 130°C até a obtenção de um gel preto como é apresentado na figura 3.2 (b). O gel obtido é levado a um forno tipo mufla pré-aquecido a 250°C e mantido nesta temperatura por 18 horas para garantir a secagem total da resina. O uso das relações adequadas dos precursores, o ácido cítrico e o etileno glicol, produziu a espuma expandida, como se apresenta na

figura 3.2 (c), confirmando a homogeneidade das reações quelantes (Tai & Lessing, 2011).

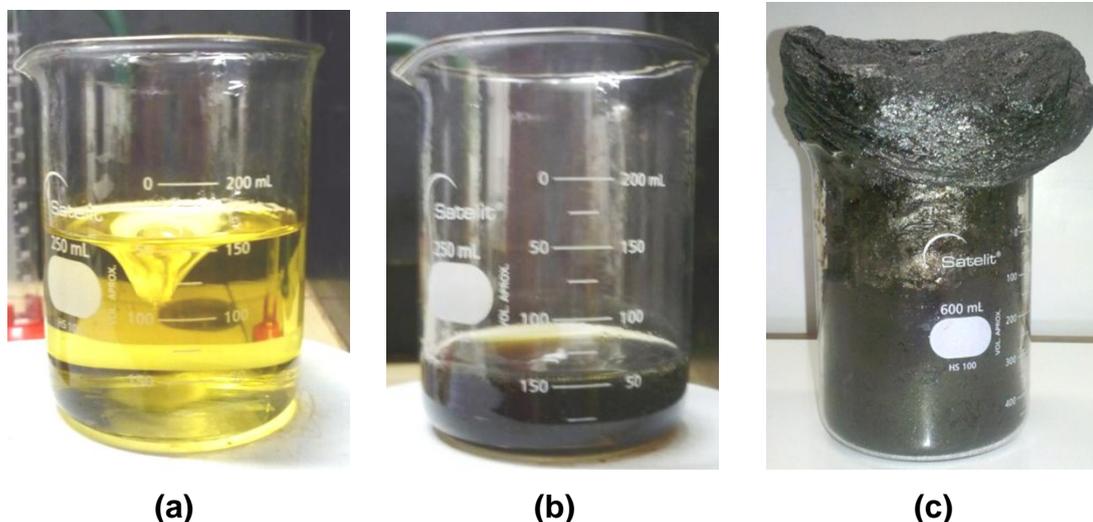


Figura 3.2. Etapas do Método Pechini: **(a)** Início do processo de polimerização **(b)** fim do processo de polimerização **(c)** Espuma resultante da queima do gel.

3.2.2 Calcinação

O processo de calcinação tem como alvo principal garantir todas as reações para a formação do óxido. Neste propósito, uma temperatura alta garante uma estrutura cristalina definida, além de conseguir uma eliminação majoritária do material orgânico residual do método Pechini. Porém, uma temperatura alta gera um crescimento de grão indesejável para um eletrólito sólido. Por isso, para este trabalho foram consideradas as temperaturas de calcinação de 600°C e 800°C, para avaliar a relevância de seus efeitos na condutividade iônica (J. Van Herle et al., 1996). A calcinação foi feita a uma taxa de aquecimento de 5°C/min com patamar de uma hora em um forno resistivo do tipo mufla da marca Naberttherm LHT407GN6 localizado no SG-9 da Universidade de Brasília apresentado na figura 3.3.



Figura 3.3. Forno Naberttherm LHT407GN6.

3.2.3 Moagem

De acordo com o que foi mencionado no capítulo anterior (seções 2.3.1 e 2.3.2), as últimas pesquisas têm introduzido processos de moagem na obtenção de pós cerâmicos para diminuir o número de aglomerados presentes após do processo de síntese. Esses aglomerados podem dar origem a algumas heterogeneidades na microestrutura da cerâmica sinterizada, e dependendo da resistência destes aglomerados pode-se originar poros consideravelmente grandes, prejudicando o processo de densificação dos corpos de prova sinterizados (G. B. Jung et al., 2001).

Nesse contexto, o trabalho prevê a comparação entre as condutividades iônicas de corpos de prova compostos por pós calcinados moídos e não moídos. No caso dos pós moídos, foi usado um recipiente com capacidade de aproximadamente 100 ml e uma haste de agitação, todo feito em polipropileno para evitar contaminação. O conjunto de recipiente e haste que compõem o

moinho foi elaborado na oficina do SG-9 da Universidade de Brasília e é apresentado na figura 3.4. A moagem foi realizada com bolas de zircônia sinterizada de 2 mm de diâmetro e em meio a álcool isopropílico, mantendo uma agitação de 800 rpm por 1 hora (P. Durán, Moure, & Jurado, 1994). Após a moagem, a solução pó-álcool foi submetida a uma secagem em chapa de aquecimento por 24 horas a 100°C, e finalmente moído em almofariz de ágata.



Figura 3.4. Conjunto de recipiente e haste que conformam o moinho.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

A caracterização dos pós foi dividida em duas etapas, uma antes da calcinação e outra após deste processo, como foi apresentado no fluxograma do procedimento experimental da figura 3.1. Após o processo de síntese e antes da calcinação foram realizadas as caracterizações de Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG). Estas técnicas de estudo permitem identificar as temperaturas onde se apresentam as principais mudanças do material produzidas, como a perda de massa por eliminação de resíduos e a formação do óxido de interesse. Após a calcinação foi feita a caracterização de Espectroscopia

de Infravermelho com o propósito de identificar a eliminação do material orgânico e dos nitratos, provenientes do processo de sínteses, do pó calcinado à temperaturas de 600 e 800°C, e a Difração de Raios X para identificar a fase cristalina e comprovar se o elemento dopante, neste caso o gadolínio, entrou em solução sólida.

3.3.1 Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

As análises térmica diferencial e termogravimétrica foram realizadas no pó preto obtido pelo método Pechini para analisar o comportamento do material em relação à temperatura, principalmente a perda de massa, e assim referenciar as temperaturas de calcinação. A análise foi feita em cadinho de alumina na faixa de temperatura de 25 a 900°C, com uma taxa de aquecimento 10°C/min e em atmosfera controlada de nitrogênio com fluxo de 30 ml/min. As curvas foram obtidas no equipamento Shimadzu DTG-60H do Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília (figura 3.5).



Figura 3.5. Equipamento para as Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica Shimadzu DTG-60H.

3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Utilizou-se um espectrômetro de radiação infravermelha com transformada de Fourier Varian 640-IR do Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília (figura 3.7), para observar as bandas características dos pós sintetizados e calcinados a 600 e 800°C, comprovando a eliminação do material orgânico e dos nitratos provenientes do processo de sínteses. Os pós foram misturados com brometo de potássio (KBr) para conformar as pastilhas submetidas a análise na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .



Figura 3.7. Espectrômetro de Radiação Infravermelha Varian 640-IR.

3.3.2 Difractometria de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi realizada para a identificação das fases cristalinas dos pós calcinados a 600 e 800°C e da amostra sinterizada a 1500°C no equipamento Shimadzu XRD 6000, localizado no SG-9 da Universidade de Brasília (figura 3.6). Os difratogramas foram obtidos na faixa de 10 a 90°, a uma velocidade de 1 grau/min e um incremento de 0,05°, utilizando uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ de 1,5406 Å, com uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.



Figura 3.6. Difratorômetro de Raios X Shimadzu XRD 6000.

3.3.4 Dilatometria

Para acompanhar a cinética do processo de sinterização e visar um programa mais eficiente no uso do forno, foi feito um estudo de dilatometria no Dilatômetro Óptico Expert System Solutions, Misura HSM ODHT no Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV) da Universidade Federal de São Carlos (figura 3.8). A análise foi realizada em um corpo de prova compactado com o pó calcinado e aquecido a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ao ar, na faixa de temperatura entre 100 e 1300°C .

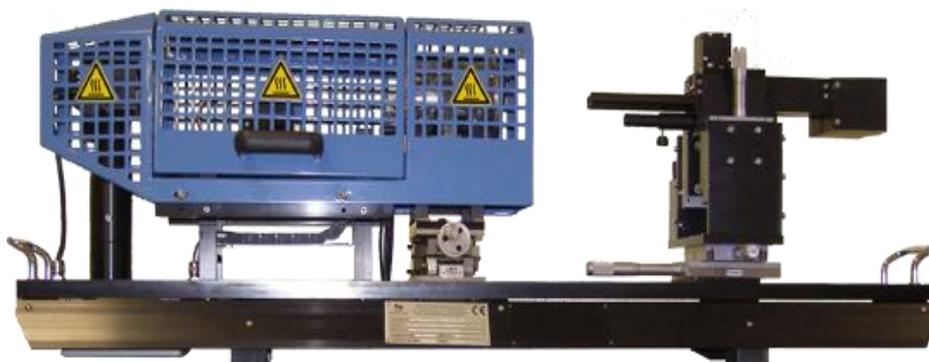


Figura 3.8. Dilatômetro Óptico Expert System Solutions, Misura HSM ODHT.

3.4 CONFORMAÇÃO DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS

3.4.1 Compactação

Para a conformação dos corpos de prova os pós calcinados a 600 e 800°C, com e sem o processo de moagem mecânica, foram passados por uma peneira com 45 μm de abertura. Após peneiramento dos pós, estes foram colocados em uma matriz cilíndrica de 10 mm de diâmetro e prensados uniaxialmente na forma de pastilhas em uma prensa hidráulica Marcon MPH-10 (figura 3.9).



Figura 3.9. Prensa Hidráulica Marcon MPH-10.

O processo foi realizado em duas etapas basicamente. Na primeira etapa o pó foi compactado a uma pressão de ~62 MPa durante 30 segundos, a fim de realizar uma primeira acomodação nas partículas do pó. Finalmente, o pó foi compactado a uma pressão de ~150 MPa durante 30 segundos.

3.4.2 Sinterização

Cada um dos corpos de prova conformados com os pós, com as variações relatadas de temperatura de calcinação e processo de moagem, foram sinterizados em um forno resistivo do tipo mufla da marca Naberttherm LHT407GN6 localizado no SG-9 da Universidade de Brasília. Os corpos-de-prova compactados conformados pelo sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ foram sinterizados a 1500°C por duas horas, com o seguinte programa:

- Aquecimento da temperatura ambiente (25°C) até 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e patamar nesta temperatura por 10 minutos.
- De 800°C a temperatura de 1500°C, com taxa de aquecimento 2°C/min, e patamar nesta temperatura por duas horas.
- De 1500°C até a temperatura ambiente 5°C/min aproximadamente.

Para uma maior compreensão no desenvolvimento do trabalho, as amostras foram denominadas de acordo com as variações dos processos de calcinação e moagem mecânica, e a sinterização a 1500°C como se detalha na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Denominação dos corpos de prova de acordo com as variações nos processos de calcinação e moagem mecânica.

Sistema	Temperatura de Calcinação (°C)	Processo de Moagem	Denominação
$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$	600	Com Moagem	6M15
		Sem Moagem	6SM15
	800	Com Moagem	8M15
		Sem Moagem	8SM15

3.5 CARACTERIZAÇÕES DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS

3.5.1 Medidas de Densidade Aparente

Conforme o princípio de Arquimedes que foi detalhado no capítulo anterior, o procedimento para a determinação da densidade hidrostática das amostras consistiu na medição inicial das massas a seco. Em seguida, os corpos-de-prova foram mergulhados em água destilada por 24 horas, para a eliminação do ar contido nos poros. Posteriormente, foi realizada a pesagem da massa da amostra imersa sustentada por um suporte próprio da balança para este fim.

Por último, foi determinada a massa da amostra úmida, secando cuidadosamente a água que resta na superfície de cada amostra. Estas medições das massas foram realizadas na balança de precisão Shimadzu AUY-220 localizada no SG-9 da Universidade de Brasília (figura 3.10).



Figura 3.10. Balança de Precisão Shimadzu AUY-220.

3.5.2 Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV)

Para realizar as análises de microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram fixadas em stubs, com fita de carbono adesivo e metalizadas aplicando um fino filme de ouro pelo método de sputtering para tornar a superfície das amostras condutora. Para as amostras sinterizadas, previamente ao processo de metalização, estas foram lixadas com lixas número 600, 800, 1200 e 2400, polidas e posteriormente atacadas termicamente a 1400°C por 10 minutos. A análise foi realizada utilizando um microscópio Jeol JSM-7001F do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília (figura 3.11).



Figura 3.11. Microscópio de Varredura Eletrônica Jeol JSM-7001F.

A análise de microscopia de varredura eletrônica foi utilizada para avaliar a morfologia e presença de aglomerados no pós, estudando as diferenças que introduzem os processos de calcinação e moagem. Para as amostras sinterizadas avaliou-se a densificação, presença de poros, formação de grãos e de contorno de grãos.

3.5.3 Espectroscopia de Impedância Complexa (IC)

Para realizar a análise de espectroscopia de impedância as amostras foram lixadas após do respectivo método de sinterização com lixas 1200 e 2400. Com a superfície homogênea das faces de todas as amostras, os corpos de prova foram pintados com tinta de platina aplicando duas camadas em cada face, deixando-se secar cada aplicação por um tempo aproximado de 15 minutos. Após a pintura, as amostras foram curadas a 1100°C por 30 minutos com uma taxa de aquecimento de 13,3 °C/min.

A condutividade iônica foi determinada no equipamento Solartron 1260, enquanto as amostras foram aquecidas no forno Novotherm, equipamentos do Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV) da Universidade Federal de São Carlos que se apresentam na figura 3.12. Os espectros de impedância foram obtidos em cada amostra com incrementos de 30°C, de 100 até 400°C, numa faixa de frequências de 10 MHz até 100 mHz com uma tensão de 500 mV.



Figura 3.12. Forno Espectroscopia de Impedância Solartron 1260.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O propósito deste trabalho é obter uma condutividade iônica a temperaturas intermediárias. Estes resultados permitirão estudar a influência dos processos de calcinação, moagem e sinterização, partindo de uma síntese do pó cerâmico pelo método Pechini. Para obter os corpos de prova finais onde foi testada a condutividade iônica, acompanhou-se cada etapa experimental, utilizando diferentes técnicas de caracterização, de acordo com o descrito no procedimento experimental do capítulo anterior. Por fim se apresentam os resultados e a discussão das técnicas de caracterização usadas.

4.1 ANÁLISES TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA

Estas caracterizações foram feitas para estudar o comportamento da resina resultante do método Pechini, para a obtenção de céria dopada com gadolína, em relação à temperatura. Na figura 4.1, se apresentam as análises, termogravimétrica (linha grossa) e térmica diferencial (linha fina) da resina.

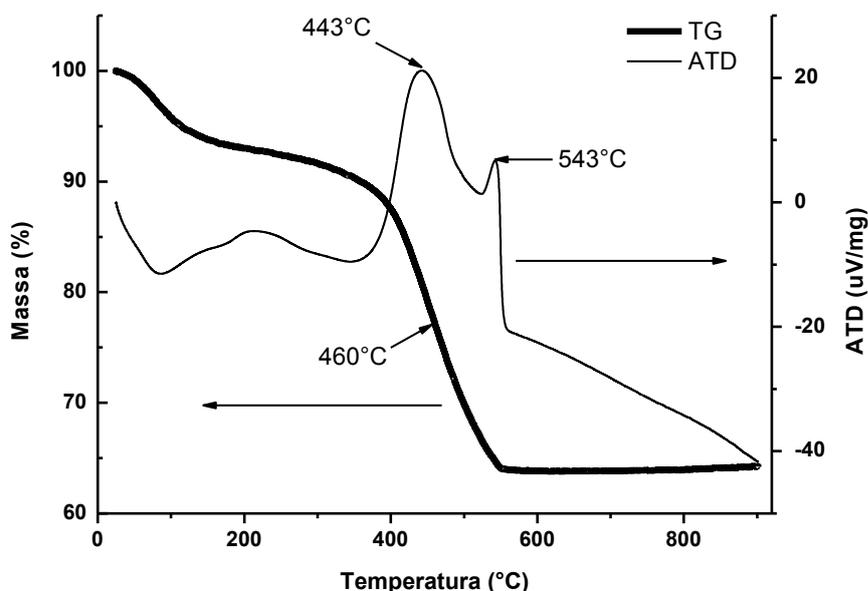


Figura 4.1. Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da resina resultante do método Pechini para a obtenção de céria dopada com gadolína.

É importante apresentar as curvas descritas por cada análise simultaneamente, posto que a perda de massa está diretamente relacionada com os processos endotérmicos e exotérmicos apresentados no estudo de diferença de temperatura. A primeira mudança apresenta-se com um pico endotérmico registrado a 85°C na curva de ATD, relacionado com o início da vaporização da água. A absorção de água do ambiente por parte da amostra é atribuída à natureza higroscópica adquirida com a presença do ácido cítrico e os nitratos metálicos no complexo de metal precursor.

A 400°C a curva de TG registra uma perda parcial de massa de 10% como resultado da eliminação de água e do início da decomposição do material orgânico. Nesta temperatura se inicia a maior perda de massa da amostra por conta da eliminação da matéria orgânica proveniente do método Pechini e dos nitratos presentes nos precursores. A 443°C se apresenta o maior pico exotérmico registrado na análise, indicando uma forte liberação de energia causada pelo processo de eliminação mencionado. Este resultado é coerente com a temperatura onde se apresenta a maior velocidade de decomposição, 460°C, determinada ao se realizar a primeira derivada da curva TG.

Os resultados obtidos possuem boa concordância com o trabalho de Tai & Lessing (Tai & Lessing, 2011), que apresentam várias análises de ATD das misturas de ácido cítrico e etileno glicol (AC/EG) em diferentes proporções, sem a presença de precursores, concluindo-se que a combustão do gel polimérico inicia em torno de 370°C, e varia de acordo com diferentes proporções de AC/EG. Para a proporção usada neste trabalho (40%AC:60%EG), o trabalho de Tai & Lessing registraram o pico exotérmico em 390°C, concordando com o resultado obtido (443°C) onde a diferença na temperatura pode ser atribuída à presença dos precursores e das novas ligações que estes podem formar.

Na figura 4.1 também ocorre um segundo pico exotérmico a 543°C que é atribuído à formação da solução sólida da céria dopada com gadolínio (Rocha & Muccillo, 2003; Santos et al., 2007). Praticamente após este pico exotérmico, a perda de massa cessa em 550°C aproximadamente, o que representa o 35% aproximadamente. Após desta temperatura não são mais evidentes picos

endo/exotérmicos, e a massa permanece constante até a temperatura final do estudo (900°C). De acordo com as análises, acima de 550°C pode-se considerar que a maioria do material orgânico, nitratos e outros compostos indesejados, são eliminados e que o processo de calcinação deve ser realizado acima desta temperatura para obter a solução sólida de céria dopada com gadolína (Fu, Chang, & Wen, 2006; Yamamoto, Kakihana, & Kato, 2000).

Como um complemento à interpretação dos dois picos exotérmicos que aparecem na figura 4.1, são apresentadas as análises de ATD/TG das resinas resultantes do método Pechini para obter a céria e a gadolína separadamente nas figuras 4.2 e 4.3 respectivamente, utilizando as mesmas convenções que foram usadas na figura 4.1.

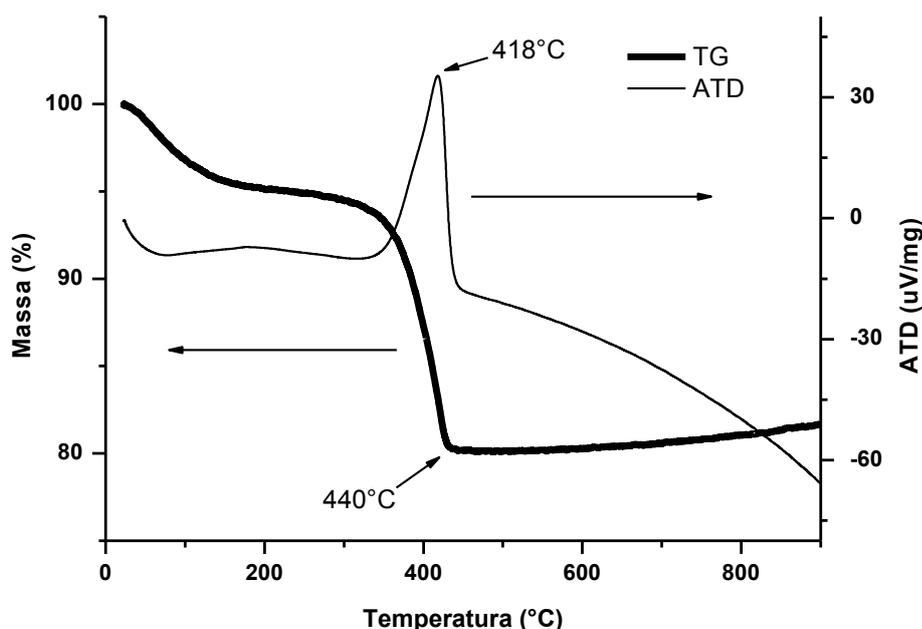


Figura 4.2. Análise térmica diferencial e termogravimétrica da resina resultante do método Pechini para a obtenção da céria.

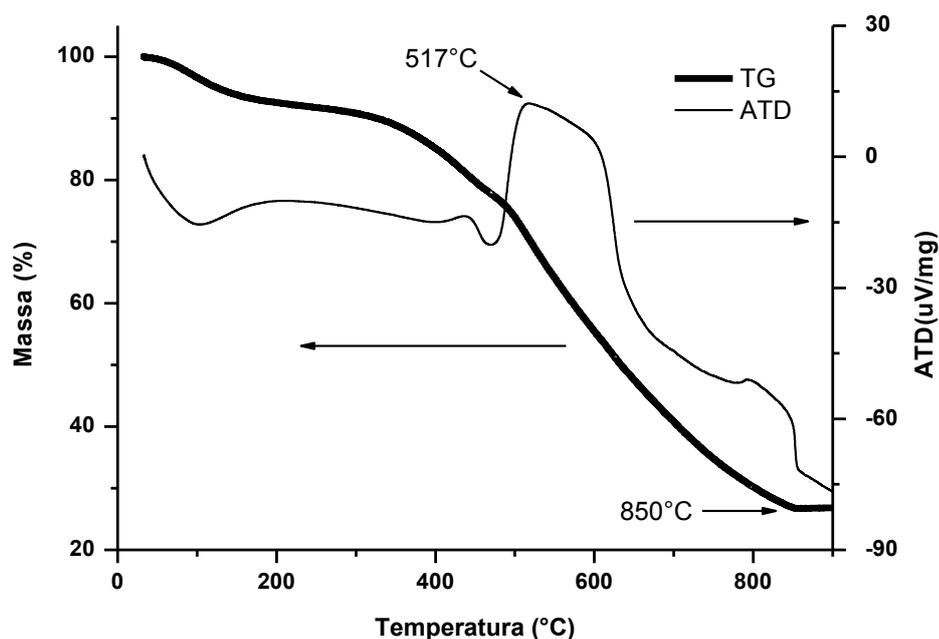


Figura 4.3. Análise térmica diferencial e termogravimétrica da resina resultante do método Pechini para a obtenção da gadolínia.

Estas análises foram realizadas previamente para avaliar o comportamento dos precursores no método de sínteses para obter os óxidos mencionados. Em geral, as três análises apresentam o mesmo comportamento: um pico endotérmico relacionado com a perda de massa por vaporização da água, um pico exotérmico associado à eliminação majoritária de material orgânico e nitratos que se apresentam de maneira contínua, e a estabilização na perda de massa a altas temperaturas (> 400°C) de acordo com o tipo da resina. Porém as diferenças são visíveis na região onde se apresenta a maior perda de massa, especificamente na forma do pico exotérmico, na velocidade e na temperatura de estabilização da perda de massa.

Na figura 4.2 pode-se observar que o comportamento da céria é mais regular, apresentando uma forte queda na curva de TG, o que demonstra uma rápida eliminação do material orgânico e dos nitratos, cessando a perda de massa a 440°C e registrando um pico exotérmico fino e bem definido a 418°C. Por outro

lado, na figura 4.3 a gadolína tem um comportamento menos regular, apresentando uma queda na curva de TG mais prolongada, indicando uma lenta eliminação do material orgânico e dos nitratos, cessando a perda de massa a 850°C. A alta temperatura de estabilização da perda de massa e o pico exotérmico largo a 517°C, indicam que a formação do óxido de gadolínio é mais complexa e precisa de temperaturas maiores de calcinação.

As análises ATD/TG separadas das resinas para a obtenção da céria e da gadolína (figuras 4.2 e 4.3), permitem evidenciar as contribuições individuais nas análises ATD/TG da resina para obter a céria dopada com gadolína (figura 4.1), especialmente, fornecendo uma interpretação ao aparecimento do segundo pico exotérmico altamente influenciado pela presença do gadolínio. Por tanto, é coerente afirmar que o segundo pico exotérmico é atribuído à formação da solução sólida da céria dopada com gadolína (Rocha & Muccillo, 2003; Santos et al., 2007).

4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Na figura 4.4 apresenta a espectroscopia de absorção da radiação infravermelha em três amostras: (i) resina resultante do método Pechini, e os pós com tratamento térmico, (ii) calcinados a 600°C e (iii) calcinados a 800°C. O principal uso da espectroscopia de radiação infravermelha neste trabalho é a identificação de nitratos e compostos orgânicos provenientes do processo de sínteses, além de estudar o efeito dos tratamentos térmicos realizados para diminuir ou eliminar os mesmos visando obter a céria dopada com gadolína sem a presença de outros elementos.

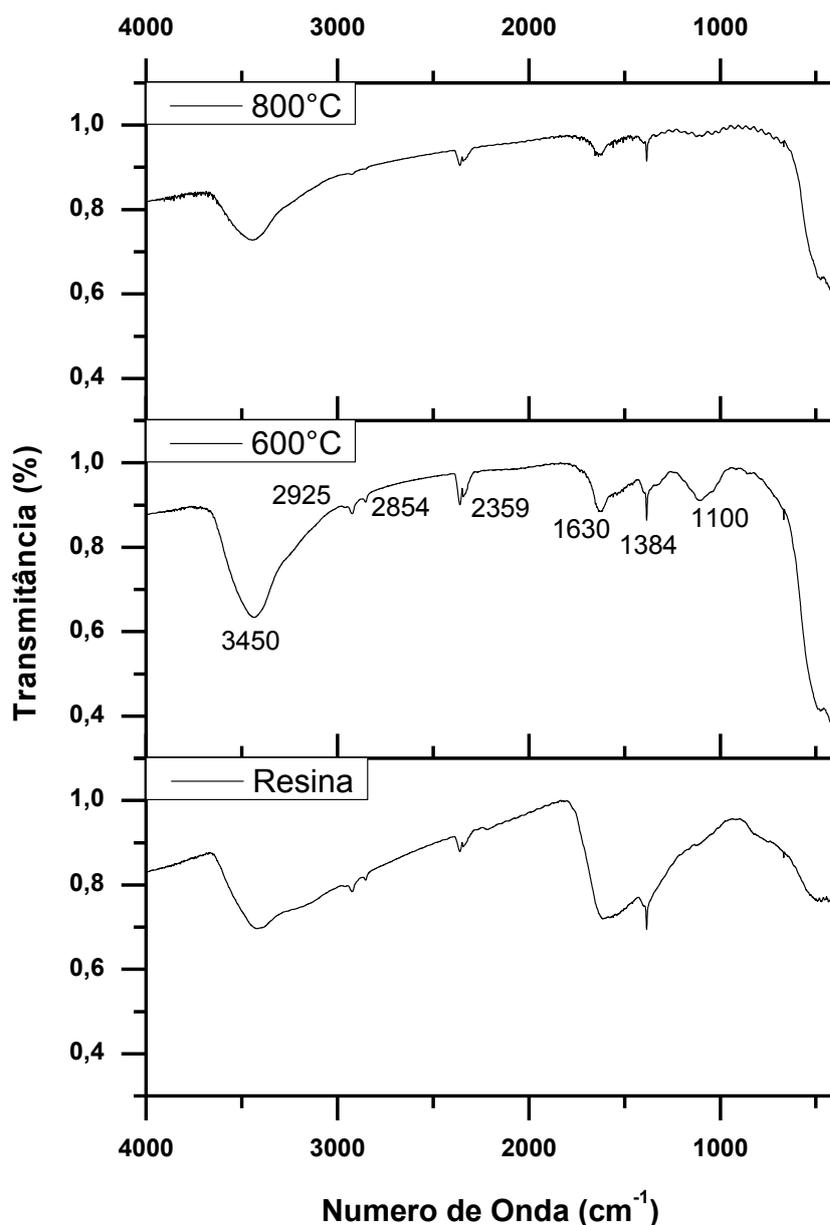


Figura 4.4. Espectros de absorção de radiação infravermelha da resina resultante do método Pechini, e amostras calcinadas a 600 e a 800°C.

A banda localizada em 3450 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento do enlace O-H, indicando a presença de água no material. A intensidade desta banda vai diminuindo com os tratamentos térmicos realizados, mas não sumiu totalmente nas amostras calcinadas, possivelmente por causa de uma absorção posterior de umidade.

As bandas localizadas em 2925 e 2854 cm^{-1} são associadas ao estiramento dos enlaces C-H, sua intensidade é baixa e praticamente somem do pó calcinado a 800°C. A banda localizada em 2359 cm^{-1} atribuída aos enlaces triplos de C-C, também conta com baixa intensidade e sua presença no pó calcinado a 800°C é mínima.

Só nos pós calcinados, especificamente no espectro da amostra calcinada a 600°C, são diferenciadas três bandas. A primeira banda em 1630 cm^{-1} é associada com a conjugação de enlaces duplos de C-O e C-C. A segunda banda é bem fina em 1384 cm^{-1} correspondente aos modos de vibração dos grupos NO_3 . A terceira banda com pico em 1100 cm^{-1} é associada às ligações simples de C-O e praticamente sumiu para a amostra calcinada a 800°C (Chandradass, Nam, & Kim, 2009; Xu et al., 2008).

Abaixo de 700 cm^{-1} , encontram-se parte da banda referente às ligações metal-oxigênio (Muccillo et al., 2005). Pode-se notar que a banda de absorção vai sendo cada vez mais definida nos espectros das amostras calcinadas, provavelmente porque a solução sólida está completamente formada após os tratamentos térmicos. Embora a banda não esteja completa e o pico não seja definido, é possível associar os valores de número de onda às bandas de absorção das ligações Ce-O e Gd-O próprios do sistema de estudo (Cizauskaite et al., 2007; Khakpour et al., 2011; Khalil, Elkabee, & Murphy, 2005; Xu et al., 2008).

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difratometria de raios-X foi realizada para a identificação das fases cristalinas dos pós tratados termicamente a 600, a 800 e a 1500°C. Estes difratogramas são apresentados na figura 4.5, e podem identificar-se os picos característicos da estrutura tipo fluorita (grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$), estrutura cristalina desejada em um condutor iônico para aplicações como eletrólito sólido e associada à céria como foi explicado no capítulo 2. Além disso, nos difratogramas não é evidente o pico de difração referente ao plano (211) localizado em $2\theta = 20^\circ$,

característicos do óxido de gadolínio, indicando a formação da solução sólida céria-gadolínia (Ikuma et al., 2003; Mogensen et al., 2000).

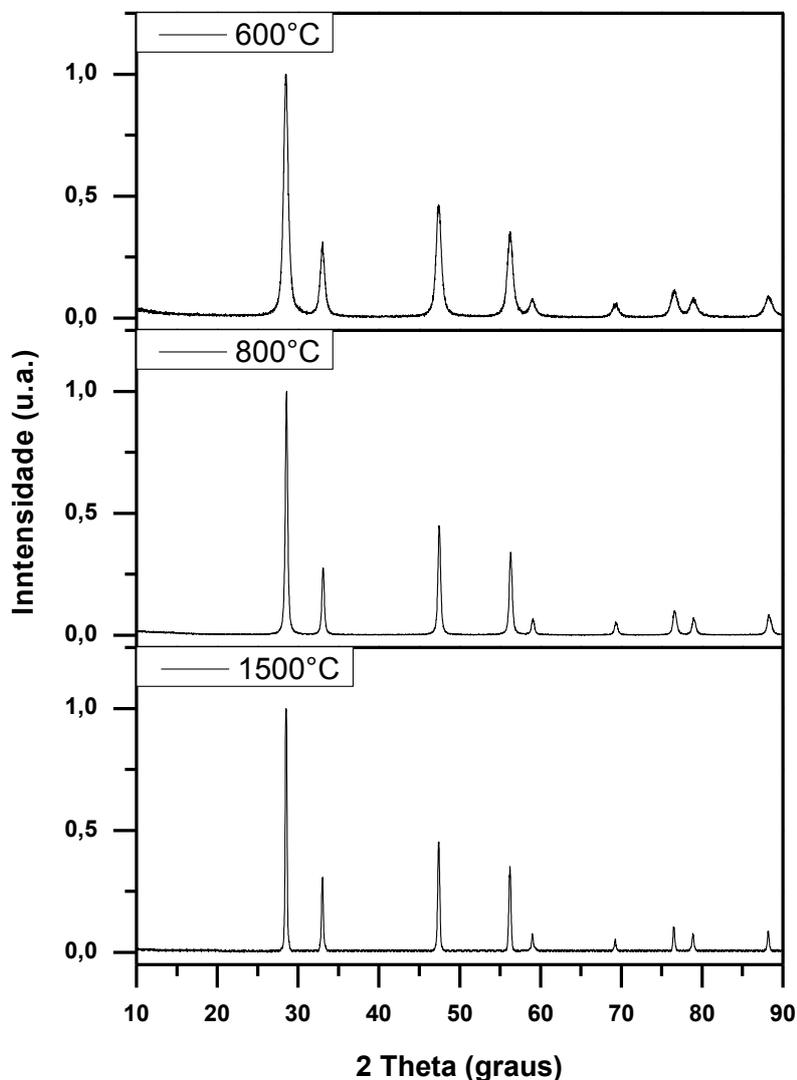


Figura 4.5. Difratograma de raios X da céria dopada com gadolínia calcinada a 600 e 800°C, e sinterizada a 1500°C.

Os difratogramas obtidos foram analisados no próprio software do equipamento utilizado, fornecendo uma tabela com os dados mais relevantes como os ângulos de difração, a intensidade dos picos e a distância entre átomos. Os planos de difração, indicados por os índices de Miller, são identificados em

ordem de acordo ao incremento dos ângulos como: (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) (Esposito & Traversa, 2008; Guan et al., 2008; Ikuma et al., 2003).

Com os índices de Miller (hkl) e a distância entre átomos (d) pode ser estimado o parâmetro de rede (a), com a seguinte equação (Fu et al., 2010):

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.1)$$

O parâmetro de rede encontrado foi 0,5423 nm. Aplicando este valor na equação 2.2 é determinada a densidade teórica em 7,24 g/cm³, o que concorda com o trabalho de Ivanov e colaboradores (Ivanov et al., 2007) que obtiveram o mesmo valor da densidade com um parâmetro de rede de 0,5424 nm.

O software do difratômetro também permite comparar os difratogramas obtidos com a base de dados do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), encontrando-se uma alta concordância com o difratograma da ficha 75-162, correspondente ao sistema estudado na mesma composição (Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}). Apresenta um parâmetro de rede de 0,5423 nm e conseqüentemente a mesma densidade calculada de 7,24 g/cm³ (Brauer & Gradinger, 1954).

Além da obtenção do parâmetro de rede, o difratograma também permitiu estimar o tamanho médio de cristalito usando a equação de Scherrer (Fu, 2008):

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.2)$$

Onde B é a largura à meia altura do pico, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada e t é o tamanho médio do cristalito. Tomando o pico de difração mais intenso (111) para os difratogramas realizados aos pós calcinados a 600 e a 800°C, obteve-se um tamanho médio de cristalito de 22 e 46 nm, respectivamente.

4.4 DILATOMETRIA

O equipamento que realiza o estudo de dilatométrica apresentado na figura 4.6, fornece uma curva um pouco irregular, posto que os dados são obtidos pela captura sucessiva de imagens da projeção da sombra do corpo. A captura das imagens permite acompanhar as variações das dimensões do corpo de prova, feito para este estudo, enquanto a temperatura é incrementada.

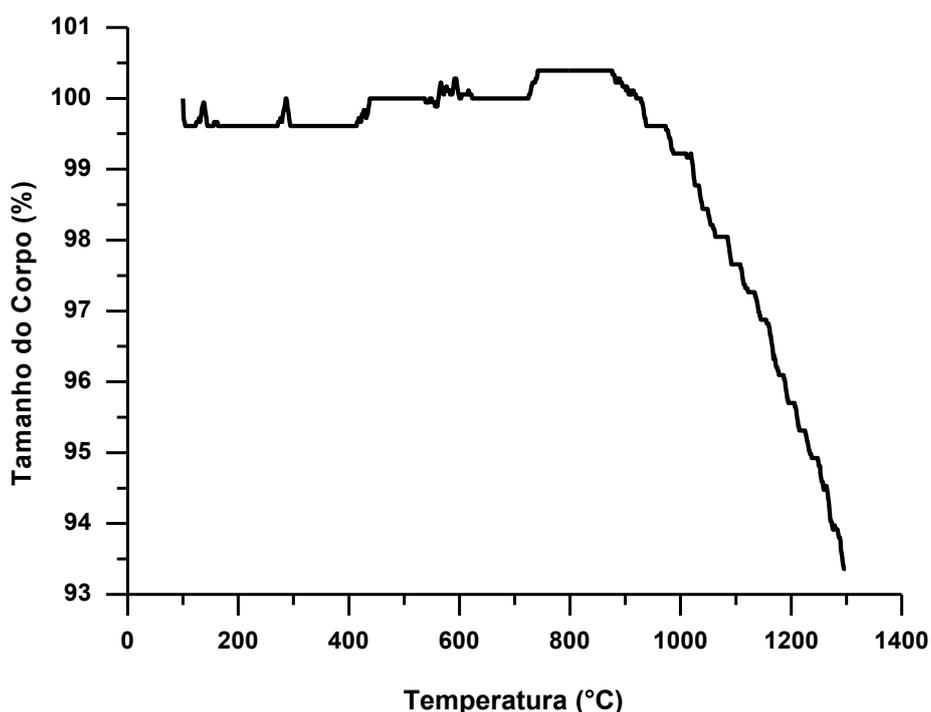


Figura 4.6. Retração da céria dopada com gadolínia calcinada a 600°C.

As medições que o equipamento realiza são obtidas com base no número de pixels que ocupa a sombra do corpo mediante um processamento digital de imagens, o que gera as irregularidades na construção da curva. Porém a curva permite observar a tendência no comportamento do corpo em duas etapas: na primeira o material permanece com dimensões aproximadamente constantes até 877°C e na segunda etapa o material começa a retrair-se nesta temperatura quase de maneira linear, até a temperatura final da análise (1300°C).

As limitações técnicas do equipamento não permitiram determinar a temperatura final de retração, porém os resultados foram aproveitados para planejar o programa de sinterização mais eficiente (descrito no capítulo anterior). O processo de sinterização tradicional envolve baixas taxas de aquecimento (2 ou 3°C/min), o que origina processos longos e custosos.

O estudo de dilatométrica indica que até 877°C o material não tem alterações relevantes e que o processo de sinterização começa em torno desta temperatura. Levando-se este resultado em consideração, foi utilizada uma taxa de aquecimento maior (10°C/min) entre a temperatura ambiente e 800°C e desta temperatura até a temperatura final de sinterização (1500°C), uso-se uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Esta alteração nas taxas de aquecimento permitiu reduzir o tempo do processo de sinterização em 40%.

4.5 MEDIDAS DE DENSIDADE

Uma das propriedades de um eletrólito sólido viável é ter uma densidade relativa alta (>95%), isto é, que o corpo de prova seja compacto e com o menor número possível de poros, evitando a mistura do combustível e do gás oxidante, e obtendo um elemento mecanicamente resistente (Reddy & Karan, 2005). Além de ser uma propriedade importante, uma densidade relativa alta permite um bom comportamento do eletrólito nas caracterizações elétricas. Na tabela 4.1 as densidades medidas nas amostras são apresentadas de acordo com as denominações da tabela 3.2.

Tabela 4.1. Densidade e densidade relativa das amostras sinterizadas.

Amostra	Densidade (g/cm³)	Densidade Relativa (%)
6M15	6,930	95,7
6SM15	6,742	93,1
8M15	6,698	92,2
8SM15	6,471	89,4

Os valores de densidade dos corpos de prova foram obtidos conforme o princípio de Arquimedes, realizando medidas de massa em seco, úmida e imersa e aplicando a equação 2.3 como uma densidade da água ajustada a uma temperatura de 25°C (0,99704 g/cm³). E as densidades relativas foram determinadas em relação à densidade teórica estimada com a ajuda da equação 2.2 e o parâmetro de rede determinado com os difratogramas de raios-X como foi explicado anteriormente.

Como foi mencionada na revisão bibliográfica, a principal desvantagem dos eletrólitos sólidos baseados em céria, é a sua baixa sinterabilidade, dado que é difícil obter uma densificação completa, mesmo usando temperaturas elevadas (>1500 °C) (Ivanov et al., 2007; W.-S. Jung et al., 2010). Esta desvantagem é evidente ao tentar obter corpos de prova com densidades relativas acima do 95%, como é desejado em um eletrólito sólido com aplicação em células a combustível.

Embora neste trabalho a maioria das amostras obtidas não têm uma densidade relativa acima do 95%, foi possível obter eletrólitos com altas condutividades iônicas, coerentes com as pesquisas atuais, e resultados para correlacionar as densidades relativas em função dos processos de calcinação e moagem mecânica.

Analisando as densidades relativas na tabela 4.1, é evidente que as amostras conformadas com o pó calcinado a 600°C obtiveram uma maior densificação que as amostras conformadas com o pó calcinado a 800°C. Este fato também é confirmado com a microscopia eletrônica de varredura feita nas amostras sinterizadas. Este resultado pode ser atribuído principalmente ao fortalecimento de aglomerados nas amostras com pós calcinados a 800°C, que não são quebrados durante o preparo dos pós cerâmicos e/ou ao aumento no tamanho de partículas, efeitos normalmente promovidos com o incremento da temperatura de calcinação, que deixam espaços entre as partículas e favorecem a formação de poros impedindo uma completa densificação (Ma et al., 2004; Rocha & Muccillo, 2001).

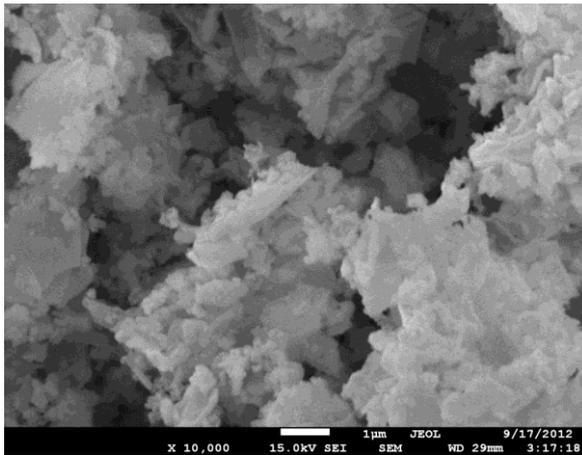
Separando as amostras por temperatura de calcinação, pode-se apreciar que a moagem mecânica realizada aos pós calcinados introduz um ganho de um pouco mais do 2% na densidade relativa das amostras sinterizadas, o que demonstra que este processo auxilia na diminuição do número e o tamanho de aglomerados. Aglomerados maiores impedem que sejam atingidos altos valores de densificação, e conseqüentemente afetam o comportamento elétrico das amostras (Ferkel & Hellmig, 1999; J. Van Herle et al., 1996).

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

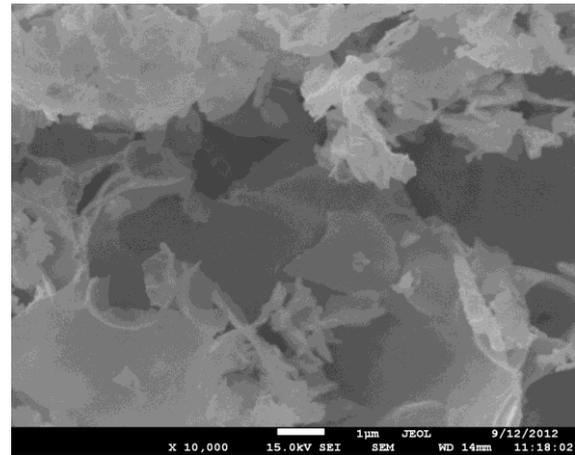
4.6.1 Pós calcinados

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi usada para avaliar a morfologia que apresentavam os diferentes pós calcinados à temperaturas de 600 e 800°C, e o efeito que tem o processo de moagem na diminuição no número e o tamanho de aglomerados nos pós calcinados.

Na figura 4.7 são apresentadas as micrografias correspondentes aos pós de céria dopada com gadolínia sem moagem e calcinados a 600 e 800°C. Nestas micrografias com a mesma escala, pode-se apreciar que os pós calcinados a 800°C apresentam aglomerados com estruturas complexas e maiores, enquanto os pós calcinados a 600°C têm uma morfologia mais uniforme com aglomerados de menor tamanho, favorecendo a coalescência dos mesmos.



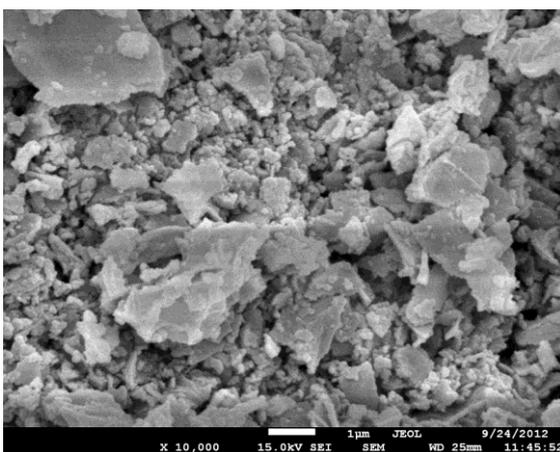
(a)



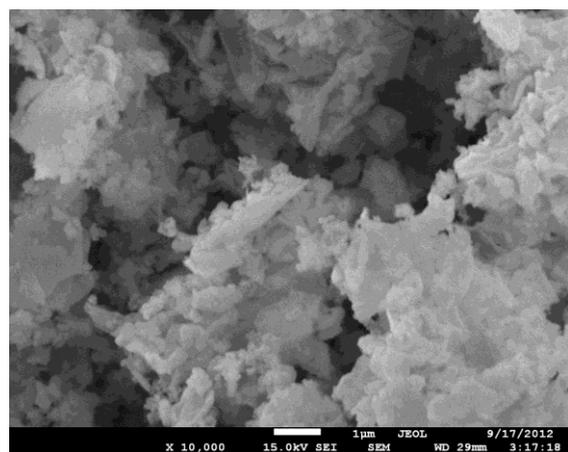
(b)

Figura 4.7. Micrografias dos pós de céria dopada com gadolínia sem moagem e calcinados com patamar de uma hora a **(a)** 600°C **(b)** 800°C.

Na figura 4.8 se apresentam as micrografias dos pós calcinados a 600°C com e sem o processo de moagem mecânica. Avaliando as micrografias é evidente que o processo de moagem contribuiu na diminuição do número e do tamanho dos aglomerados presentes no pó. O efeito do processo de moagem também foi evidenciado nos pós calcinados a 800°C como pode-se observar nas micrografias da figura 4.9.



(a)



(b)

Figura 4.8. Micrografias dos pós de céria dopada com gadolínia calcinados a 600°C com patamar de uma hora **(a)** com moagem e **(b)** sem moagem.

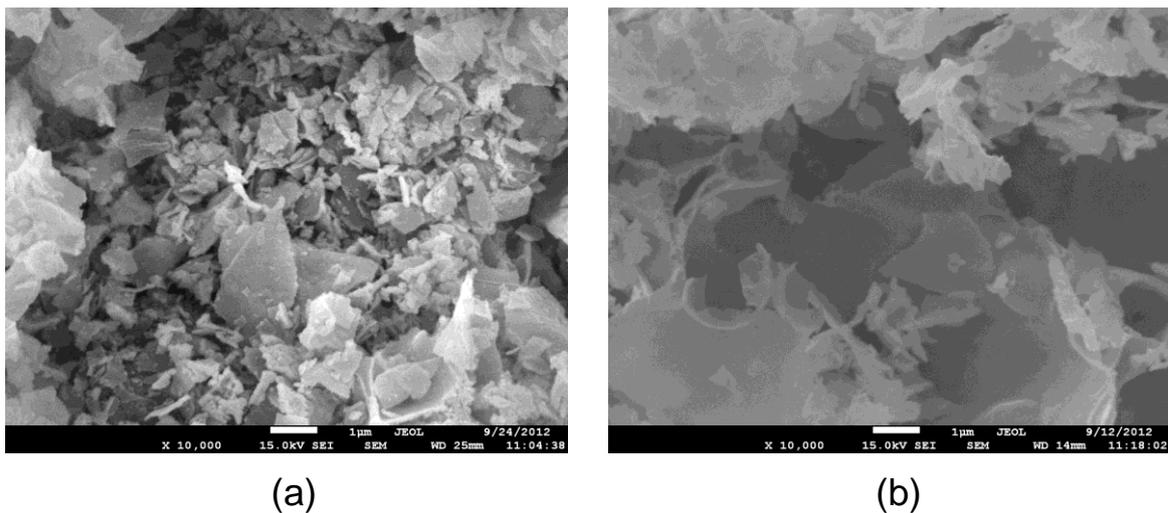


Figura 4.9. Micrografias dos pós de céria dopada com gadolínia calcinados a 800°C com patamar de uma hora **(a)** com moagem e **(b)** sem moagem.

Comparando-se as micrografias do pó calcinado a 600°C com moagem (figura 4.8 (a)) e do pó calcinado a 800°C com moagem (figura 4.9 (a)), observe-se que o processo de moagem não é tão efetivo na obtenção de um pó uniforme, com baixo número de aglomerados para o pó calcinado a 800°C, como o foi para o pó calcinado a 600°C. Este fato pode ser atribuído ao fortalecimento de aglomerados, promovido pela aproximação da temperatura de calcinação de 800°C com a temperatura do início do processo de sinterização que começa por alguns aglomerados em torno de 850°C (Godinho et al., 2012). Esta temperatura é próxima da temperatura estimada com o estudo de dilatométrica realizado no presente trabalho (877°C), onde os pós começam o processo de sinterização, o que confirmaria a menor densificação das amostras conformadas com o pó calcinado a 800°C.

4.6.2 Amostras sinterizadas

Além de analisar os pós, também foi realizada microscopia eletrônica de varredura nas amostras sinterizadas, com o objetivo de avaliar a morfologia dos mesmos e a determinação da distribuição de tamanho de grão realizando uma

análise estatística, com base nos dados obtidos pelo método de intercepção linear, usando o software *ImageJ* como ferramenta para a medição.

Na figura 4.10 apresenta-se a micrografia da superfície da amostra 6M15, podendo-se observar a existência de poros de pequenas dimensões. A maioria deles são fechados e localizados nos contornos de grão, e aqueles que não são fechados localizam-se normalmente nos pontos triplos das regiões intergranulares. Também, podem-se observar vários tamanhos de grãos, como se ilustra no histograma da figura 4.11, mas concentrado a maioria dos dados entre 0,5 e 2 μm . Um estudo estatístico permitiu calcular o tamanho médio de grão em 1,527 μm com um desvio padrão de 0,790.

Por inspeção visual, a microestrutura revelada é homogênea e bem conformada, justificando a boa densidade calculada (95,7%) e posteriormente dos bons resultados de condutividade iônica para esta amostra.

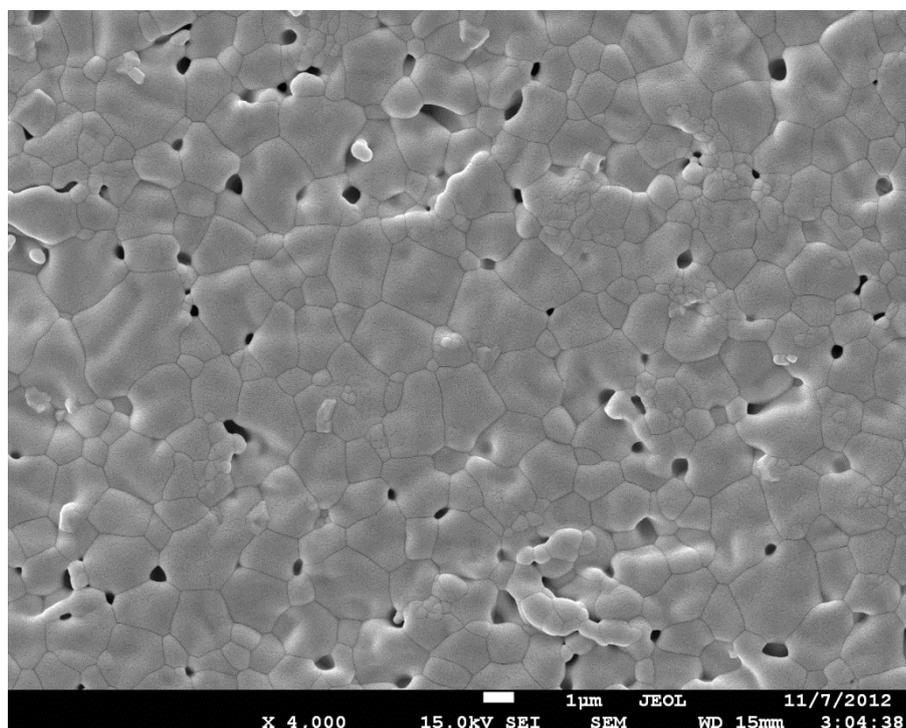


Figura 4.10. Micrografia da amostra 6M15.

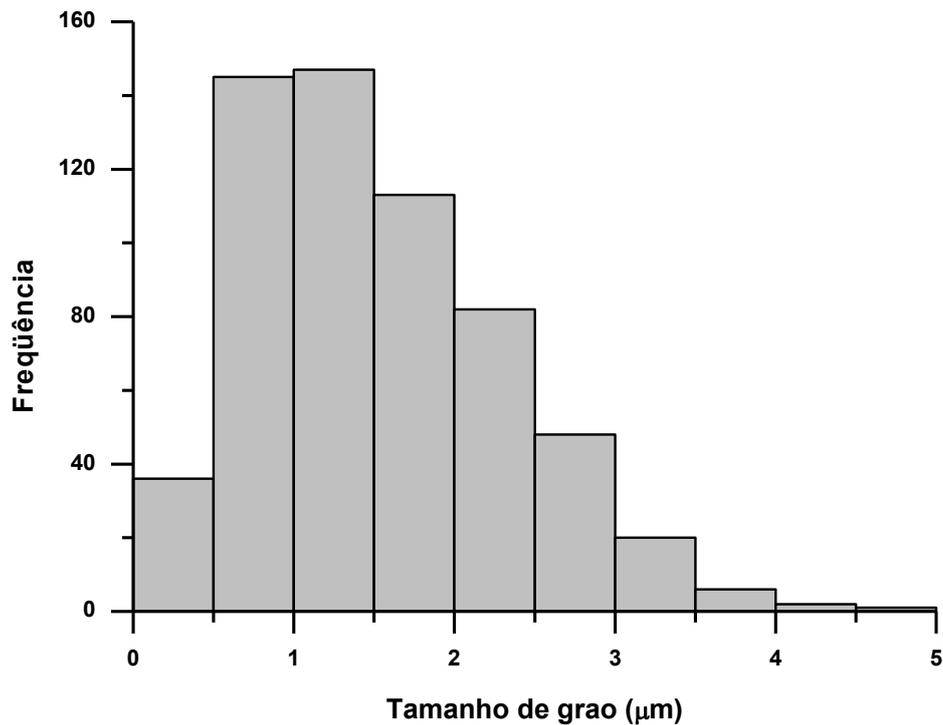


Figura 4.11. Histograma do tamanho de grão da amostra 6M15.

Na figura 4.12 é mostrada a micrografia da amostra 6SM15. Nesta amostra apresentam-se duas regiões diferentes: uma com grãos grandes e contornos de grão bem definidos e outra com grãos pequenos, bastante irregulares, onde estes grãos poderiam ter crescido mais. Este fato é evidenciado no histograma correspondente ao tamanho de grão desta amostra (figura 4.13), apresentando uma ampla distribuição, com grãos de todos os tamanhos, com frequências bastante próximas em até cinco intervalos de tamanho de grão. O tamanho médio de grão calculado para esta amostra foi 0,924 μm com um desvio padrão de 0,579.

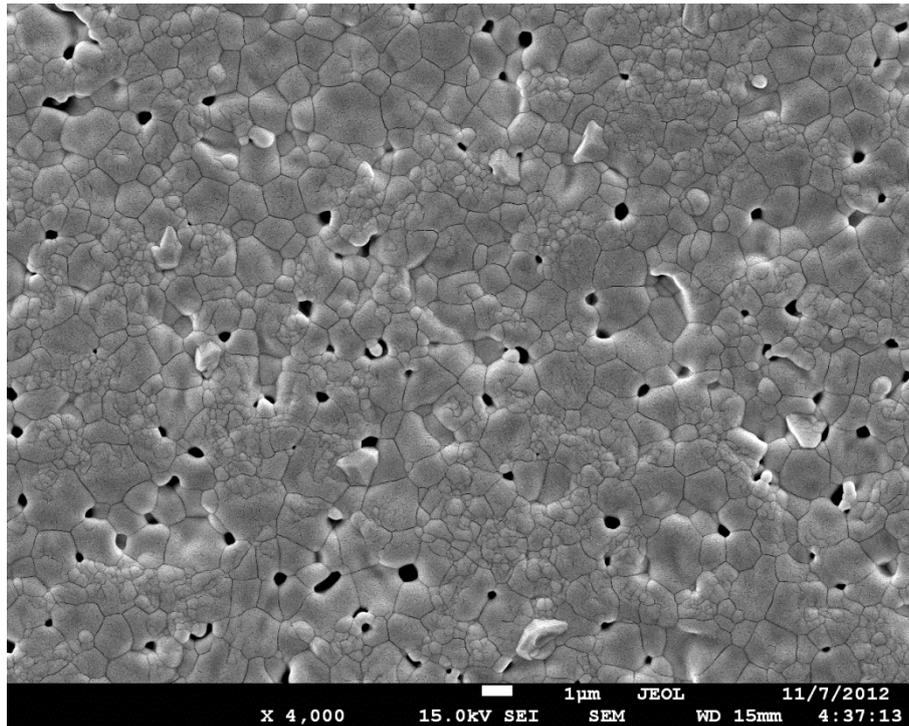


Figura 4.12. Micrografia da amostra 6SM15.

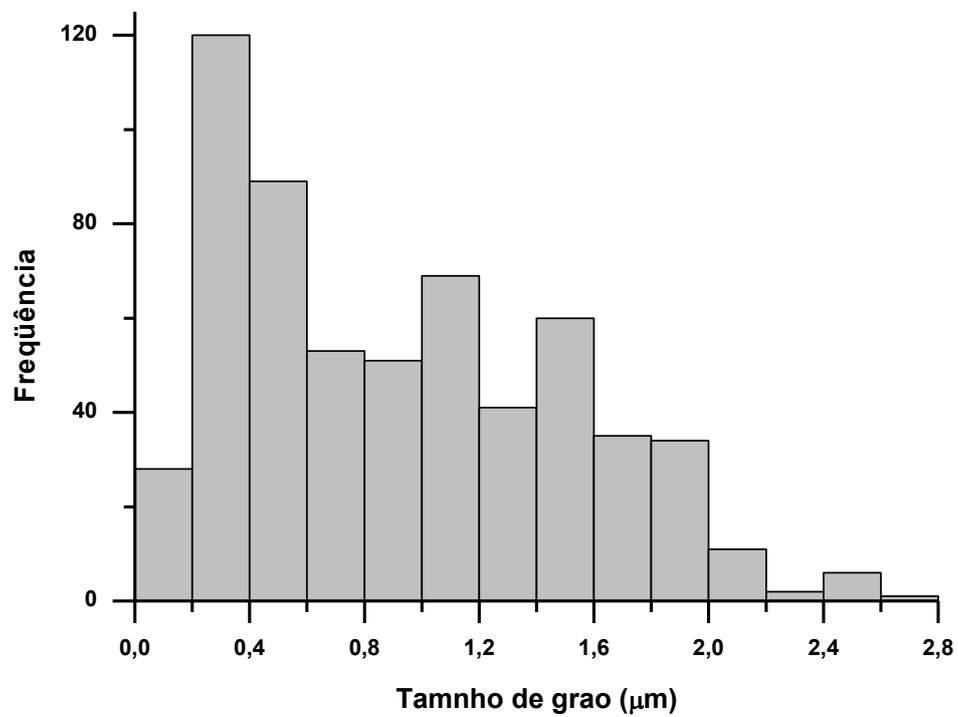


Figura 4.13. Histograma do tamanho de grão da amostra 6SM15.

Na figura 4.14 é mostrada a micrografia da amostra 8M15, onde pode-se apreciar uma morfologia similar à apresentada pela amostra 6SM15. Esta similitude também é apreciada na proximidade dos valores das densidades relativas e demonstra que o processo de moagem melhora a sinterabilidade da amostra conformada com o pó calcinado a 800°C. Essa melhoria na sinterabilidade é explicada pelo aumento na energia superficial das partículas no processo de moagem (Khakpour et al., 2011).

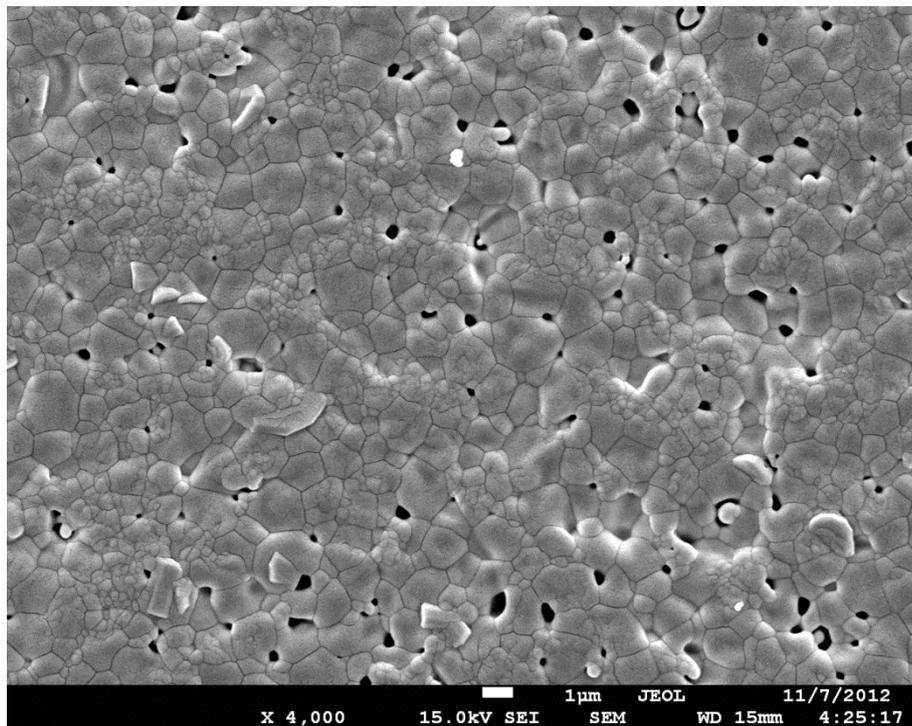


Figura 4.14. Micrografia da amostra 8M15.

A distribuição do tamanho de grão da amostra 8M15 é apresentada na figura 4.15, mostrando a maioria dos dados entre 0,6 e 1,6 µm, indicando uma distribuição homogênea. Para esta amostra foi calculado o tamanho médio de grão em 1,077 µm com um desvio padrão de 0,449.

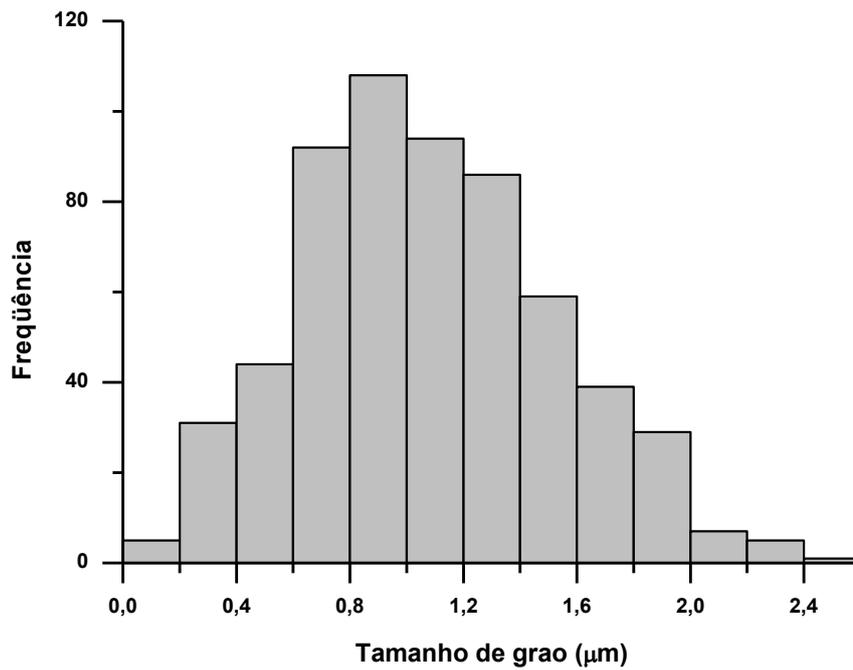


Figura 4.15. Histograma do tamanho de grão da amostra 8M15.

Na figura 4.16 se apresenta a micrografia da amostra 8SM15, podendo-se observar que os poros neste caso não são fechados, nem têm uma forma definida, o que explica a baixa densidade desta amostra (89,4%). O tamanho médio de grão calculado para esta amostra é 0,515 μm com um desvio padrão de 0,209, sendo o menor tamanho de grão de todas as amostras. Este fato também é ilustrado com o histograma correspondente na figura 4.17.

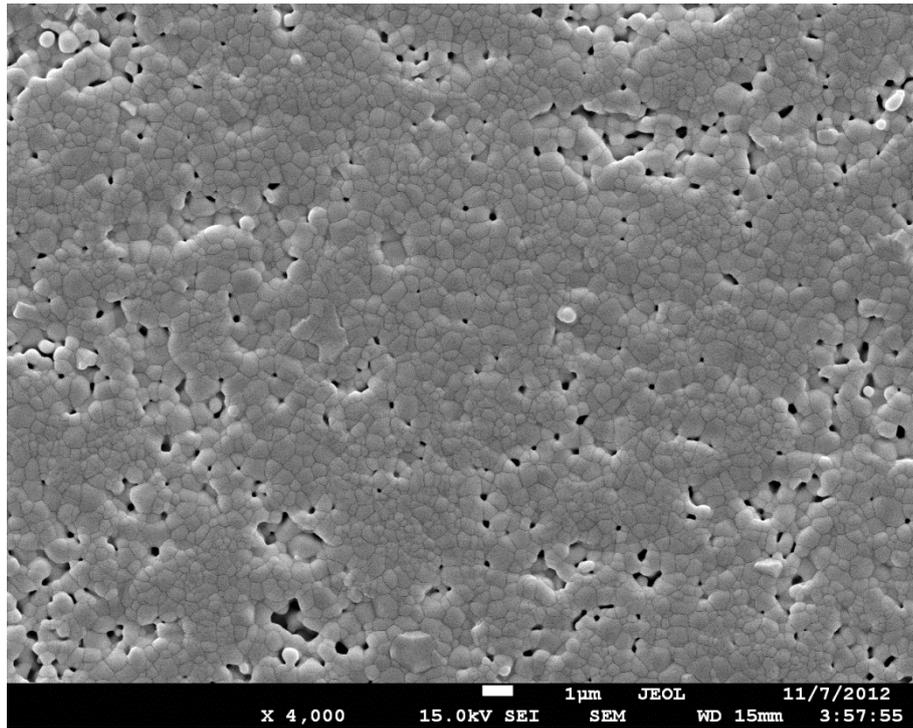


Figura 4.16. Micrografia da amostra 8SM15.

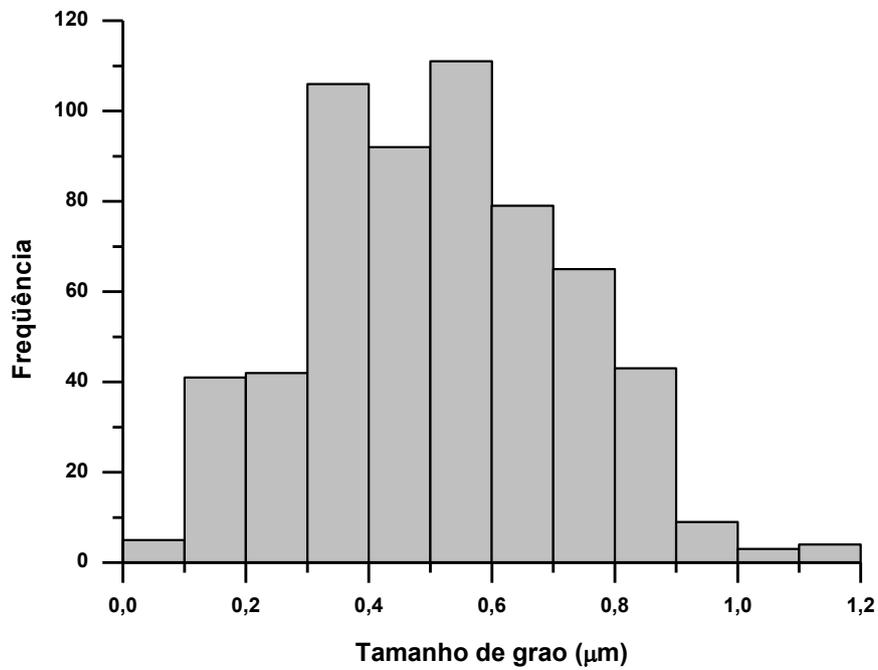


Figura 4.17. Histograma do tamanho de grão da amostra 8SM15.

A baixa sinterabilidade do sistema foi totalmente evidente nesta amostra, onde não se apresentou um completo crescimento de grão, nem os poros foram fechados. Além disso, o menor tamanho de grão apresentado incrementou a densidade de contorno de grão e conseqüentemente a resistividade de contorno de grão.

4.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA

O estudo das propriedades elétricas das amostras sinterizadas foi realizado através da espectroscopia de impedância complexa que permite avaliar as contribuições do grão e do contorno de grão na condutividade iônica total.

A céria dopada com gadolínia é um material termicamente ativado, isto é, a condutividade iônica aumenta, na medida em que a temperatura do material é incrementada. Este comportamento é apreciado com os espectros da amostra 6M15 apresentados na figura 4.18, onde a impedância diminui com o aumento da temperatura. Por exemplo, para o espectro da amostra a 220°C apresenta uma resistência de grão maior que a resistência total (resistência de grão mais resistência de contorno de grão) dos espectros a 280°C e 310°C. Em todas as amostras estudadas se apresentou o mesmo comportamento, ou seja, a resistência diminuiu com o incremento da temperatura.

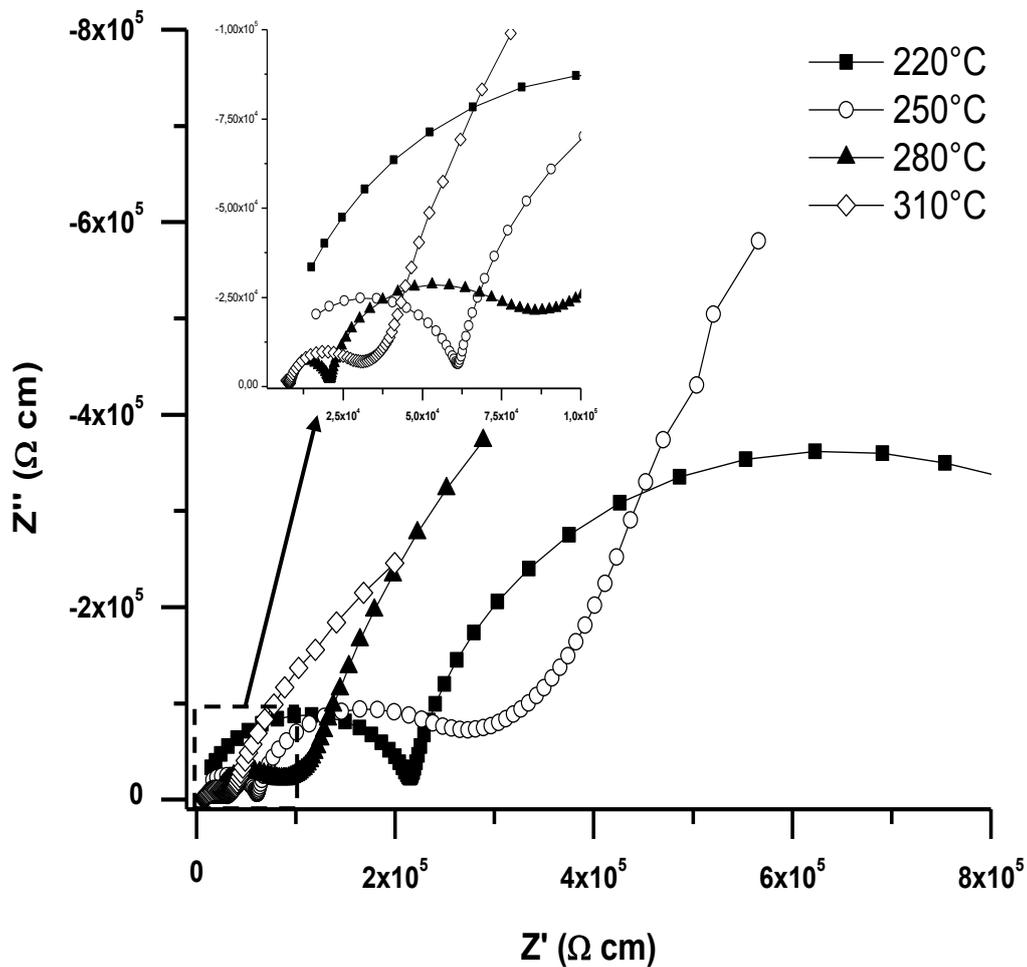


Figura 4.18. Espectroscopia de impedância da amostra 6M15 a diferentes temperaturas.

Para avaliar o comportamento intragranular (grão) e intergranular (contorno de grão) do corpo cerâmico, de acordo com as alterações na temperatura de calcinação e o processo de moagem mecânica, a continuação são apresentados, na figura 19, os diagramas de Nyquist obtidos pela espectroscopia de impedância complexa a 190°C para todas as amostras. Os espectros são apresentados nesta temperatura, onde é possível visualizar na faixa de frequências usadas, os semicírculos que representam as contribuições do grão e do contorno de grão. Posto que todas as amostras não têm as mesmas dimensões, os espectros foram

corrigidos com o fator geométrico de cada amostra para que estes sejam comparativos.

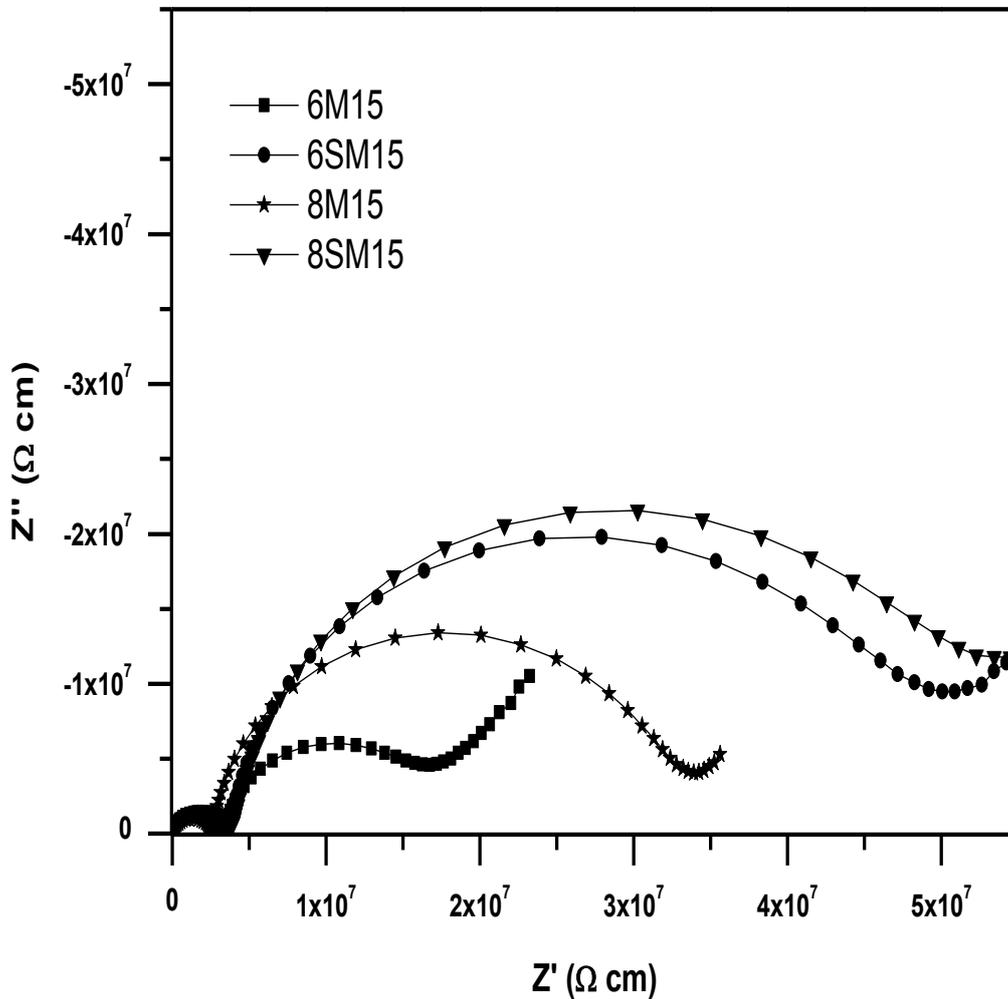


Figura 4.19. Espectroscopia de impedância a 190°C, para todas as amostras.

Na anterior figura em todos os espectros estão presentes os semicírculos correspondentes a comportamento elétrico do grão e do contorno de grão, todos eles com uma regularidade e simetria bastante aceitável para adotar o modelo teórico de “camada de tijolos” (brick layer), que permite correlacionar a microestrutura com as propriedades elétricas (Barsoukov & Macdonald, 2005). O semicírculo menor representa o comportamento elétrico do grão, presente em altas frequências. O semicírculo maior corresponde ao comportamento elétrico do

contorno de grão, presente em frequências intermediárias. E a baixas frequências começa estar presente o semicírculo correspondente ao eletrodo (Guan et al., 2008; Inaba & Tagawa, 1996; Lapa et al., 2012).

Na figura 4.19 pode-se notar que ao contrario dos espectros do contorno de grão, os espectros de todas as amostras correspondentes ao grão, não apresentam maior diferença entre eles. A resistência de contorno de grão calculada pela espectroscopia de impedância é uma aproximação do valor real, pois o bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão depende da geometria e a composição química destes nas regiões onde são estabelecidos os contatos intergranulares. No entanto, os valores obtidos permitem estudar o comportamento condutivo desta região e determinar a energia de ativação do processo. Por isso, normalmente na literatura esta condutividade é denominada como: condutividade aparente de contorno de grão.

O estudo separado das resistividades que aportam o grão e o contorno de grão esclarece o comportamento do material e permite focar os esforços de pesquisas posteriores. Neste sentido, os esforços estão concentrados em melhorar o comportamento elétrico do contorno de grão, que é extremamente sensível às mudanças já apontadas anteriormente.

Muitas pesquisas (Badwal & Rajendran, 1994; Steele, 2000; T. S. Zhang et al., 2003) atribuem a alta resistividade de contorno de grão à presença de impurezas que são segregadas nos contornos de grão e nas superfícies externas durante a sinterização e tratamentos térmicos subsequentes da cerâmica. Mas outros trabalhos (Christie, 1996; Tschöpe, Kilassonia, & Birringer, 2004) apontam a importância da morfologia dos grãos e dos contornos de grãos, o crescimento e tamanho de grão, assim como a distribuição dos íons dopantes durante a sinterização terminam sendo fatores determinantes no comportamento elétrico do contorno de grão.

Na tabela 4.2 são apresentados os valores das condutividades calculadas de grão, contorno de grão e total partir dos espectros de impedância realizados a 400°C. Nesta tabela a amostra 6M15 destaca-se como a mais condutora,

enquanto as outras apresentam comportamentos semelhantes entre si. A diferenciação das condutividades de grão e de contorno de grão permite evidenciar que a amostra 6M15 se apresenta mais condutora por possuir uma condutividade de contorno de grão quase 3 vezes maior que as demais amostras. Este fato pode ser explicado pela morfologia que apresentou esta amostra (micrografia da figura 4.10) destacando-se por ter uma distribuição do tamanho de grão mais homogênea, um tamanho de grão maior e em consequência uma menor densidade de contorno de grão, reduzindo a contribuição da resistência do contorno de grão.

Tabela 4.2. Condutividades de grão, contorno de grão e total a 400°C em todas as amostras estudadas.

Amostra	Condutividade x 10 ⁻⁴ (S/cm)		
	Grão	Contorno de Grão	Total
C6M15	11,57	5,741	3,837
C6SM15	10,33	1,741	1,490
C8M15	10,69	1,802	1,542
C8SM15	10,00	1,660	1,424

Enquanto aos valores da condutividade de grão, os valores são bastante próximos entre si, como também foi observado nos espectros da figura 4.19. Segundo Verkerk e colaboradores (Verkerk, Middelhuis, & Burggraaf, 1982) no regime microcristalino, a condutividade dos grãos é independente do tamanho de grão e a condutividade dos contornos de grão aumenta com o aumento do tamanho de grão, como foi apontado anteriormente.

A partir dos espectros de impedância complexa realizados para todas as amostras às diferentes temperaturas (de 100 a 400°C, com incrementos de 30°C), foram determinadas as resistências de grão, contorno de grão e totais. Estes valores e o fator geométrico de cada amostra permitiu calcular a resistividade usando a equação 2.5 e consequentemente a condutividade com a equação 2.6.

Na figura 4.20 são apresentadas as condutividades totais em função da temperatura de todas as amostras. Neste gráfico pode-se notar que as amostras têm uma condutividade constante e aproximadamente similar até 250°C. Após desta temperatura as amostras começam a ter diferenças no incremento da condutividade até chegar à temperatura final de medida (400°C), mostrando a amostra 6M15 como a mais condutora.

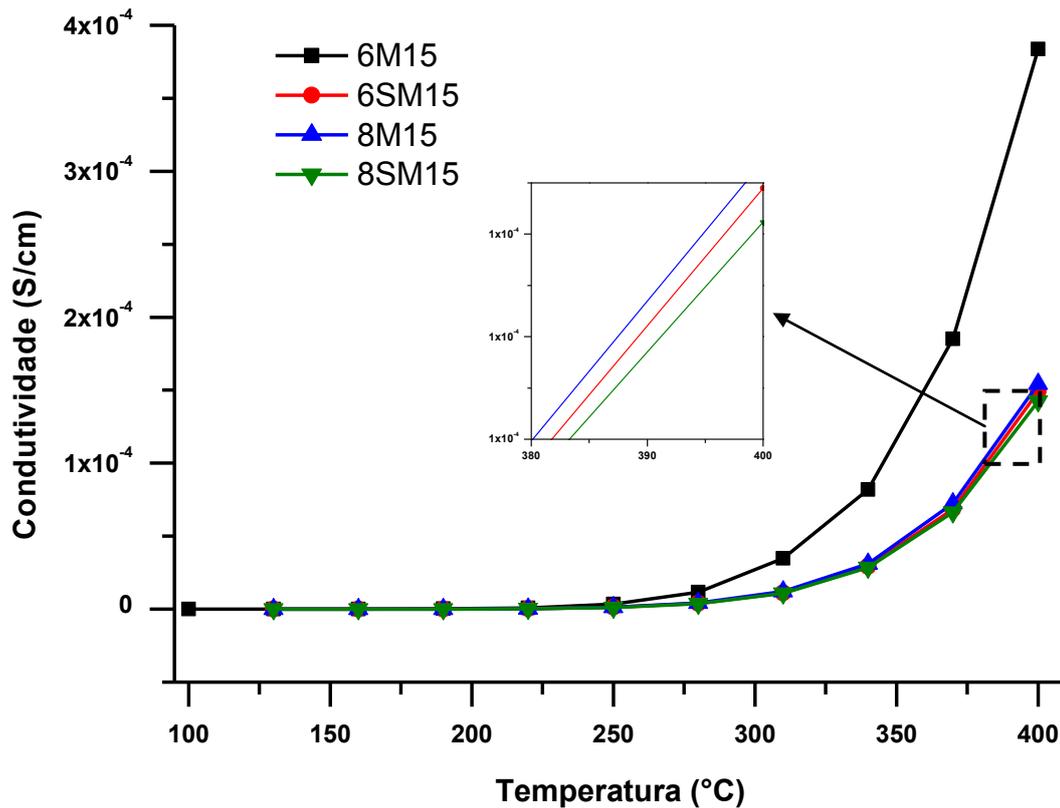


Figura 4.20. Condutividade total em função da temperatura de todas as amostras.

Com estes resultados, é evidente que a condutividade das amostras é um processo termicamente ativado e que segue a equação 2.8 do tipo Arrhenius. Assim, a obtenção dos gráficos de Arrhenius para as condutividades de grão, contorno de grão e total para cada uma das amostras estudadas, o que permite calcular a energia de ativação destes processos condutivos com a linearização da equação 2.8.

Os gráficos de Arrhenius das condutividades de grão, contorno de grão e total, são apresentados nas figuras 4.21, 4.22 e 4.23 respectivamente.

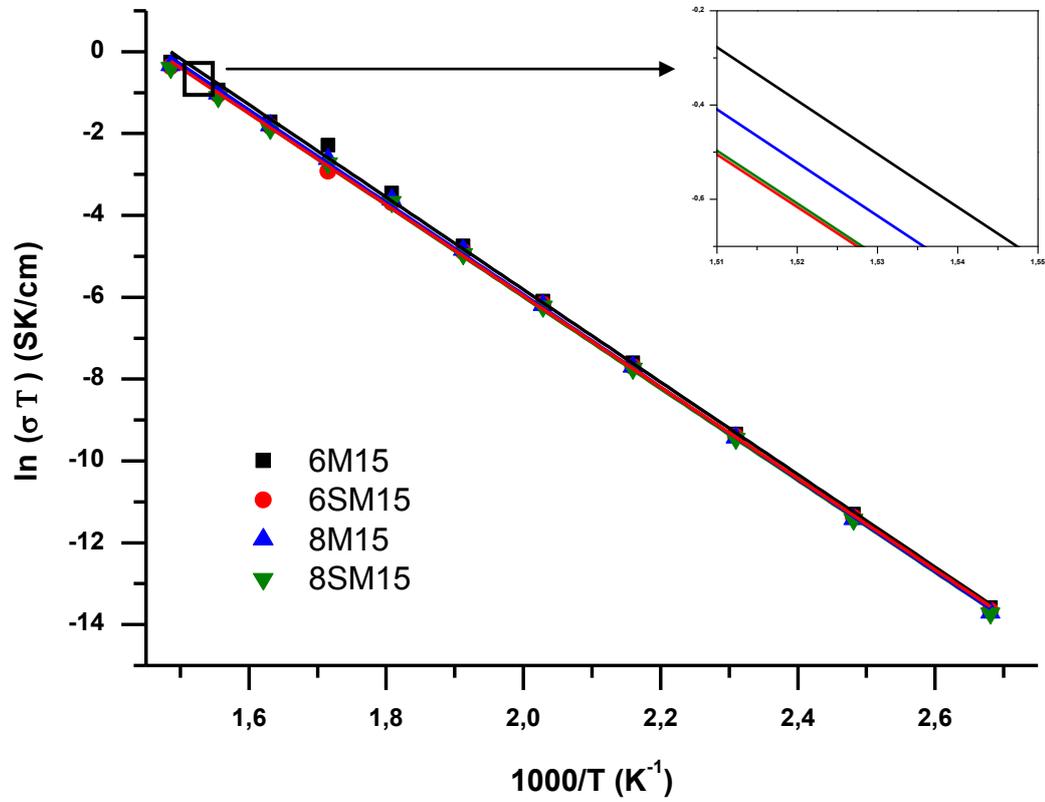


Figura 4.21. Gráficos de Arrhenius da condutividade de grão.

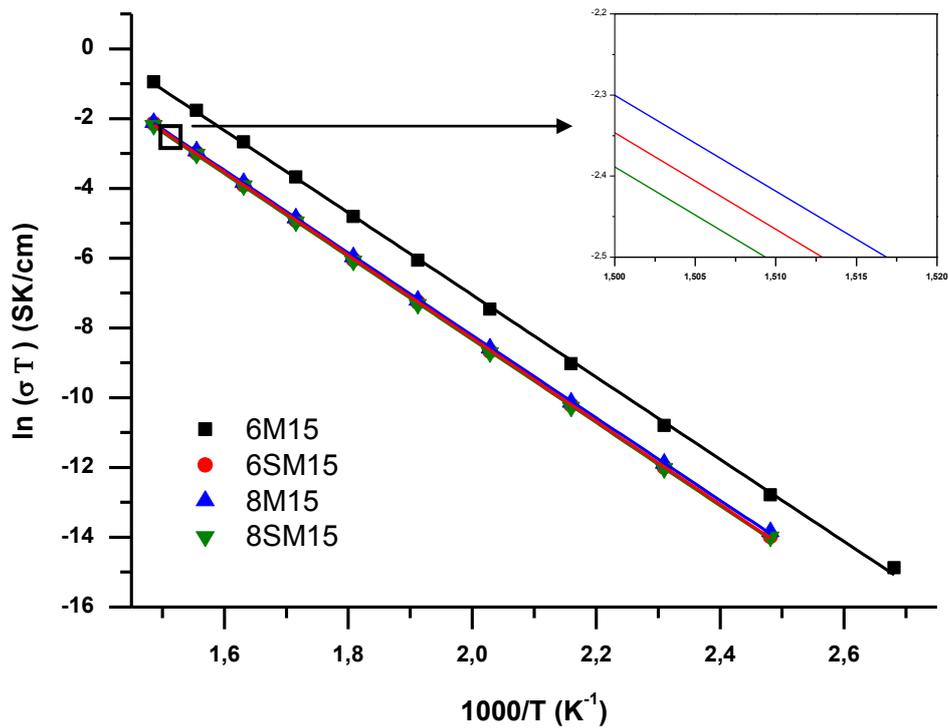


Figura 4.22. Gráficos de Arrhenius da condutividade de contorno de grão.

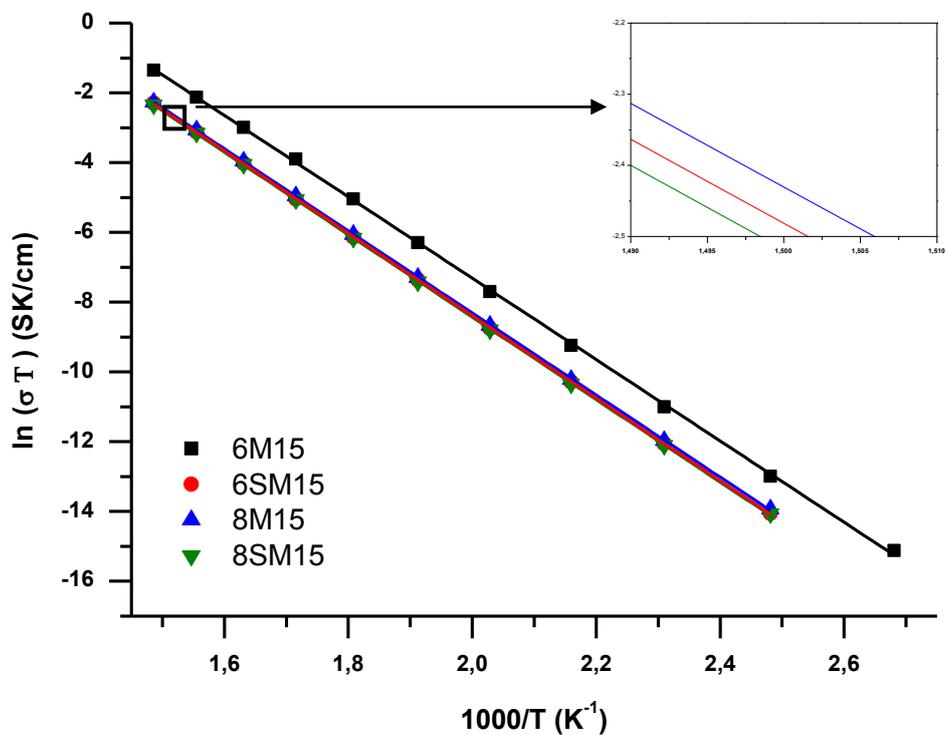


Figura 4.23. Gráficos de Arrhenius da condutividade total.

Nestas gráficas, os dados de todas as amostras apresentam linearidade na faixa de temperatura de medição, o que permitiu determinar a energia de ativação a partir do grau de inclinação das retas ajustadas. Na maioria dos gráficos os segmentos de reta são aproximadamente paralelos, mostrando o mesmo mecanismo de condução. Este fato é confirmado com os valores da energia de ativação do grão, contorno de grão e total apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3. Energias de ativação calculada para o grão, o contorno de grão e total em todas as amostras estudadas pelos gráficos de Arrhenius.

Amostra	Energia de Ativação (eV)		
	Grão	Contorno de Grão	Total
C6M15	0,972	1,015	1,004
C6SM15	0,961	1,026	1,019
C8M15	0,972	1,019	1,013
C8SM15	0,966	1,025	1,019

Como foi discutido anteriormente, no estudo dos espectros de impedância a 190°C para todas as amostras (figuras 4.19), o comportamento do grão é semelhante em todas as amostras estudadas, demonstrado pela superposição das retas nos gráficos de Arrhenius da figura 4.21, indicando valores próximos de condutividade e energia de ativação entre as amostras.

Outros trabalhos que estudaram a céria dopada com gadolínia na mesma composição obtiveram energias de ativação de 0,9 eV (Esposito & Traversa, 2008; Godinho Junior, 2007), 0,93 eV (Camila Maria Lapa, 2008) e de 0,96 eV (Guan et al., 2008). Embora tenha sido reportados vários valores de energia de ativação, a literatura aceita valores próximos a 1 eV como valores adequados para condutores de íons de oxigênio, como o caso dos eletrólitos baseados em zircônia estabilizada com ítria que apresentam valores próximo a 1 eV (Muñoz M., 2010).

Muitos trabalhos reportam as condutividades totais a 600°C na ordem de 10^{-3} S/cm (J. Van Herle et al., 1996; T. S. Zhang et al., 2006) e de 10^{-2} S/cm (Fu et al., 2010; Guan et al., 2008; Steele, 2000). Se a tendência linear dos gráficos de Arrhenius é mantida, a amostra 6M15 a 600°C teria uma condutividade total estimada de $1,62 \times 10^{-2}$ S/cm, enquanto que as outras amostras 8M15, 6SM15, e 8SM15 teriam condutividades totais estimadas de $6,52 \times 10^{-3}$ S/cm, $6,33 \times 10^{-3}$ S/cm e $6,10 \times 10^{-3}$ S/cm.

5. CONCLUSÕES

1. O método dos precursores poliméricos (Pechini) mostrou ser eficaz como técnica de síntese de céria dopada com gadolínio na composição proposta, a partir dos nitratos de cério e gadolínio. A difratometria de raios-X confirmou a dopagem da céria. Não foram observadas fases secundárias, nem picos correspondentes a estrutura correspondente à gadolínio. Também permitiu estimar tamanhos de cristalito nanométricos mediante a equação de Scherrer. O difratograma obtido corresponde à estrutura fluorita, ideal nos condutores iônicos de oxigênio para sua aplicação como eletrólito de óxido sólido.
2. A espectroscopia de infravermelho mostrou que a calcinação a 800°C é mais efetiva na eliminação do material orgânico e nitratos presentes na resina obtida do processo de sínteses, do que a calcinação a 600°C. Porém a redução destas impurezas no óxido final e nas amostras sinterizadas, não representou um incremento na condutividade de contorno de grão, que é afetada negativamente na presença de impurezas que são segregadas nos contornos de grão durante a sinterização.
3. A microscopia eletrônica de varredura feita ao pó calcinado e nas amostras sinterizadas, mostrou os efeitos da calcinação e o processo de moagem realizado. No pó, é visível que o tamanho e no número de aglomerados é menor na amostra calcinada a 600°C que na amostra calcinada a 800°C e conseqüentemente o efeito da moagem foi maior no pó calcinado a 600°C. Portanto, uma menor temperatura de calcinação evita a formação de aglomerados fortes e permite uma melhor sinterização das amostras.

A microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas permitiu avaliar o crescimento do grão e a porosidade. As amostras conformadas com o pó calcinado a 800°C, apresentaram baixa sinterabilidade prejudicando a densificação e o crescimento do grão.

4. Todas as amostras apresentaram espectros de impedância complexa com semicírculos bem definidos, regulares e simétricos, validando o uso do modelo teórico de “camada de tijolos” (brick layer), que permite correlacionar a microestrutura com as propriedades elétricas, e assumir o comportamento elétrico do grão e do contorno de grão como dois circuitos RC em série.

Os espectros de impedância complexa evidenciou que a condutividade de grão tem um comportamento semelhante para todas as amostras, e praticamente foi independente ante as variações estudadas (temperatura de calcinação e processo de moagem). Todavia, a condutividade de contorno de grão, sendo menor que a condutividade de grão, mostrou-se mais sensível às alterações realizadas nas amostras, e foi o fator diferenciador entre a amostra mais condutora (6m15) e as outras.

A moagem de atrição permite obter um menor tamanho médio de partículas que aprimorara a sinterabilidade do material, gerando um sinterizado com maior tamanho de grão. Grãos maiores produzem menores densidades de contorno de grão, reduzindo a contribuição da resistência do contorno de grão e incrementando a condutividade total.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abrão, A. (1994). *Química e tecnologia das terras raras* (p. 212). Rio de Janeiro: CETEM/CNPq.
- Acres, G. (2001). Recent advances in fuel cell technology and its applications. *Journal of Power Sources*, 100(1-2), 60–66. doi:10.1016/S0378-7753(01)00883-7
- Amado, R. S., Malta, L. F. B., Garrido, F. M. S., & Medeiros, M. E. (2007). Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Química Nova*, 30(1), 189–197. doi:10.1590/S0100-40422007000100031
- Atkinson, A., Barnett, S., Gorte, R. J., Irvine, J. T. S., McEvoy, a J., Mogensen, M., Singhal, S. C., et al. (2004). Advanced anodes for high-temperature fuel cells. *Nature materials*, 3(1), 17–27. doi:10.1038/nmat1040
- Badwal, S., & Rajendran, S. (1994). Effect of micro- and nano-structures on the properties of ionic conductors. *Solid State Ionics*, 70-71, 83–95. doi:10.1016/0167-2738(94)90291-7
- Barsoukov, E., & Macdonald, J. R. (2005). *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications* (2nd ed., p. 595). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Callister, W. D., & Wiley, J. (2007). *Materials Science and Engineering* (7th ed., p. 975). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Cameron, D. (1990). World developments of fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 15(9), 669–675. doi:10.1016/0360-3199(90)90148-R
- Chandradass, J., Nam, B., & Kim, K. H. (2009). Fine tuning of gadolinium doped ceria electrolyte nanoparticles via reverse microemulsion process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 348(1-3), 130–136. doi:10.1016/j.colsurfa.2009.07.012
- Christie, G. (1996). Microstructure — ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes. *Solid State Ionics*, 83(1-2), 17–27. doi:10.1016/0167-2738(95)00155-7
- Cizauskaite, S., Reichlova, V., Nenartaviciene, G., Beganskiene, A., Pinkas, J., & Kareiva, A. (2007). Sol-gel preparation and characterization of gadolinium aluminate. *Materials Chemistry and Physics*, 102(1), 105–110. doi:10.1016/j.matchemphys.2006.11.016
- De Florio, Daniel Z., Varela, J. A., Fonseca, F. C., Muccillo, E. N. S., & Muccillo, R. (2007). Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. *Química Nova*, 30(5), 1339–1346.

- Durán, P., Moure, C., & Jurado, J. R. (1994). Sintering and microstructural development of ceria-gadolinia dispersed powders. *Journal of Materials Science*, 29(7), 1940–1948. doi:10.1007/BF00351318
- Durán, Pedro, Capel, F., Gutierrez, D., Tartaj, J., & Moure, C. (2002). Cerium (IV) oxide synthesis and sinterable powders prepared by the polymeric organic complex solution method. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(9-10), 1711–1721. doi:10.1016/S0955-2219(01)00483-6
- Eguchi, K. (1997). Ceramic materials containing rare earth oxides for solid oxide fuel cell. *Journal of Alloys and Compounds*, 250(1-2), 486–491. doi:10.1016/S0925-8388(96)02629-1
- Esposito, V., & Traversa, E. (2008). Design of Electroceramics for Solid Oxides Fuel Cell Applications: Playing with Ceria. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(4), 1037–1051. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02347.x
- Etsell, T. H., & Flengas, S. N. (1970). Electrical properties of solid oxide electrolytes. *Chemical Reviews*, 70(3), 339–376. doi:10.1021/cr60265a003
- Ferkel, H., & Hellmig, R. . (1999). Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behaviour. *Nanostructured Materials*, 11(5), 617–622. doi:10.1016/S0965-9773(99)00348-7
- Florio, D. Z. de, Fonseca, F. C., Muccillo, E. N. S., & Muccillo, R. (2004). Materiais cerâmicos para células a combustível. *Cerâmica*, 50(316), 275–290. doi:10.1590/S0366-69132004000400002
- Fu, Y.-P. (2008). Microwave-induced combustion synthesis and ionic conductivity of $\text{Ce}_{0.8}(\text{Gd}_{0.2-x}\text{Sm}_x)\text{O}_{1.90}$ ceramics. *Ceramics International*, 34(8), 2051–2057. doi:10.1016/j.ceramint.2007.07.026
- Fu, Y.-P., Chang, Y.-S., & Wen, S.-B. (2006). Microwave-induced combustion synthesis and electrical conductivity of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-1/2x}$ ceramics. *Materials Research Bulletin*, 41(12), 2260–2267. doi:10.1016/j.materresbull.2006.04.016
- Fu, Y.-P., Chen, S.-H., & Huang, J.-J. (2010). Preparation and characterization of $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (M=Y, Gd, Sm, Nd, La) solid electrolyte materials for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(2), 745–752. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.10.093
- Godinho Junior, M. (2007). *Síntese e caracterização da céria dopada com gadolínio para uso em células combustíveis*. Universidade Federal de São Carlos.
- Godinho, M. J., Ribeiro, C., Gonçalves, R. F., Longo, E., & Leite, E. R. (2012). High-density nanoparticle ceramic bodies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. doi:10.1007/s10973-012-2507-z

- Goodenough, J. B. (2003). Oxide-Ion Electrolytes. *Annual Review of Materials Research*, 33(1), 91–128. doi:10.1146/annurev.matsci.33.022802.091651
- Guan, X., Zhou, H., Wang, Y., & Zhang, J. (2008). Preparation and properties of Gd³⁺ and Y³⁺ co-doped ceria-based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 464(1-2), 310–316. doi:10.1016/j.jallcom.2007.09.116
- Higashi, K., Sonoda, K., Ono, H., Sameshima, S., & Hirata, Y. (1999). Synthesis and sintering of rare-earth-doped ceria powder by the oxalate coprecipitation method. *Journal of Materials Research*, 14(03), 957–967. doi:10.1557/JMR.1999.0127
- Huang, K., Feng, M., & Goodenough, J. B. (2005). Synthesis and Electrical Properties of Dense Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(2), 357–362. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02341.x
- Ikuma, Y., Takao, K., Kamiya, M., & Shimada, E. (2003). X-ray study of cerium oxide doped with gadolinium oxide fired at low temperatures. *Materials Science and Engineering: B*, 99(1-3), 48–51. doi:10.1016/S0921-5107(02)00546-9
- Imanaka, N., & Adachi, G. (1997). Rare earth contribution in solid state electrolytes, especially in the chemical sensor field. *Journal of Alloys and Compounds*, 250(1-2), 492–500. doi:10.1016/S0925-8388(96)02628-X
- Inaba, H., Sagawa, R., Hayashi, H., & Kawamura, K. (1999). Molecular dynamics simulation of gadolinia-doped ceria. *Solid State Ionics*, 122(1-4), 95–103. doi:10.1016/S0167-2738(99)00036-3
- Inaba, H., & Tagawa, H. (1996). Ceria-based solid electrolytes. *Solid State Ionics*, 83(1-2), 1–16. doi:10.1016/0167-2738(95)00229-4
- Ivanov, V. V., Khrustov, V. R., Kotov, Y. A., Medvedev, A. I., Murzakaev, A. M., Shkerin, S. N., & Nikonov, A. V. (2007). Conductivity and structure features of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} solid electrolytes fabricated by compaction and sintering of weakly agglomerated nanopowders. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2-3), 1041–1046. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.031
- Jung, G. B., Huang, T. J., & Chang, C. L. (2001). Preparation of samaria-doped ceria for solid-oxide fuel cell electrolyte by a modified sol-gel method. *Journal of Materials Science*, 36(24), 5839–5844. doi:10.1023/A:1012964307388
- Jung, W.-S., Park, H.-S., Kang, Y. J., & Yoon, D.-H. (2010). Lowering the sintering temperature of Gd-doped ceria by mechanochemical activation. *Ceramics International*, 36(1), 371–374. doi:10.1016/j.ceramint.2009.07.020
- Khakpour, Z., Youzbashi, A. A., Maghsoudipour, A., & Ahmadi, K. (2011). Synthesis of nanosized gadolinium doped ceria solid solution by high energy

- ball milling. *Powder Technology*, 214(1), 117–121.
doi:10.1016/j.powtec.2011.08.001
- Khalil, K. M. S., Elkabee, L. a., & Murphy, B. (2005). Preparation and characterization of thermally stable porous ceria aggregates formed via a sol–gel process of ultrasonically dispersed cerium(IV) isopropoxide. *Microporous and Mesoporous Materials*, 78(1), 83–89.
doi:10.1016/j.micromeso.2004.09.019
- Khandelwal, M., Venkatasubramanian, a., Prasanna, T. R. S., & Gopalan, P. (2011). Correlation between microstructure and electrical conductivity in composite electrolytes containing Gd-doped ceria and Gd-doped barium cerate. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(4), 559–568.
doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.027
- Kharton, V. V., & Marques, F. M. B. (2002). Mixed ionic–electronic conductors: effects of ceramic microstructure on transport properties. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(3), 261–269. doi:10.1016/S1359-0286(02)00033-5
- Lapa, Camila M., Figueiredo, F. M. L. R., Marques, F. M. B., & de Souza, D. P. F. (2012). Electrical properties of sub-micrometric ceria-based electrolytes. *Solid State Ionics*, 225, 424–427. doi:10.1016/j.ssi.2012.02.018
- Lapa, Camila Maria. (2008). *Caracterização Elétrica de Eletrólitos Baseados em Céria Nano e Microcristalinos Para Pilhas a Combustível*. Universidade Federal de São Carlos.
- Ma, J., Zhang, T. S., Kong, L. B., Hing, P., Leng, Y. J., & Chan, S. H. (2004). Preparation and characterization of dense Ce_{0.85}Y_{0.15}O_{2-δ} ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(9), 2641–2648.
doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.09.023
- Minh, N. Q. (1993). Ceramic Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(3), 563–588. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645.x
- Mogensen, M., Lindegaard, T., & Hansen, U. R. (1994). Physical Properties of Mixed Conductor Solid Oxide Fuel Cell Anodes of Doped CeO₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(8), 2122. doi:10.1149/1.2055072
- Mogensen, M., Sammes, N. M., & Tompsett, G. A. (2000). Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*, 129(1-4), 63–94. doi:10.1016/S0167-2738(99)00318-5
- Moure, A., Tartaj, J., & Moure, C. (2009). Synthesis, sintering and electrical properties of yttria–calcia-doped ceria. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(12), 2559–2565. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.02.014
- Muccillo, E. N. S. (2008). Condutores de íons oxigênio: uma breve revisão. *Cerâmica*, 54(330), 129–144. doi:10.1590/S0366-69132008000200002

- Muccillo, E. N. S., Porfírio, T. C., Tadokoro, S. K., Rey, J. F. Q., Rocha, R. A., Steil, M. C., & Muccillo, R. (2005). Propriedades físicas do óxido de cério preparado por técnica de solução e a condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio em cerâmicas sinterizadas. *Cerâmica*, 51(318), 157–162. doi:10.1590/S0366-69132005000200014
- Muñoz M., R. A. (2010). *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*. Universidade de Brasília.
- Ormerod, R. M. (2003). Solid oxide fuel cells. *Chemical Society Reviews*, 32(1), 17–28. doi:10.1039/b105764m
- Ou, D., Mori, T., Ye, F., Zou, J., Auchterlonie, G., & Drennan, J. (2008). Oxygen-vacancy ordering in lanthanide-doped ceria: Dopant-type dependence and structure model. *Physical Review B*, 77(2), 024108. doi:10.1103/PhysRevB.77.024108
- Pechini, M. P. (1967). U. S. Patent N° 3.330.697.pdf.
- Reddy, K. R., & Karan, K. (2005). Sinterability, Mechanical, Microstructural, and Electrical Properties of Gadolinium-Doped Ceria Electrolyte for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Electroceramics*, 15(1), 45–56. doi:10.1007/s10832-005-1099-4
- Rocha, R. A., & Muccillo, E. N. S. (2001). Efeito da temperatura de calcinação e do teor de dopante nas propriedades físicas da céria-gadolínia preparada pela complexação de cátions com ácido cítrico. *Cerâmica*, 47, 219–224. Retrieved from <http://www.scielo.br/pdf/%0D/ce/v47n304/7816.pdf>
- Rocha, R. A., & Muccillo, E. N. S. (2003). Physical and chemical properties of nanosized powders of gadolinia-doped ceria prepared by the cation complexation technique. *Materials Research Bulletin*, 38(15), 1979–1986. doi:10.1016/j.materresbull.2003.09.025
- Santos, S. F., de Andrade, M. C., Sampaio, J. a., da Luz, a. B., & Ogasawara, T. (2007). Synthesis of ceria-praseodymia pigments by citrate-gel method for dental restorations. *Dyes and Pigments*, 75(3), 574–579. doi:10.1016/j.dyepig.2006.07.005
- Segal, D. (1997). Chemical synthesis of ceramic materials. *Journal of Materials Chemistry*, 7(8), 1297–1305. doi:10.1039/a700881c
- Shao, Z., Zhou, W., & Zhu, Z. (2012). Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Progress in Materials Science*, 57(4), 804–874. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.08.002
- Silva, A. G. P. da, & Alves Júnior, C. (1998a). Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. *Cerâmica*, 44(289). doi:10.1590/S0366-69131998000500004

- Silva, A. G. P. da, & Alves Júnior, C. (1998b). A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. *Cerâmica*, 44(290), 225–232. doi:10.1590/S0366-69131998000600004
- Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications* (1ed ed., p. 406). Oxford: Elsevier Limited.
- Stambouli, A. B., & Traversa, E. (2002). Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(3), 295–304. doi:10.1016/S1364-0321(01)00015-6
- Steele, B. (2000). Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. *Solid State Ionics*, 129(1-4), 95–110. doi:10.1016/S0167-2738(99)00319-7
- Tai, L.-W., & Lessing, P. a. (2011). Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. *Journal of Materials Research*, 7(02), 502–510. doi:10.1557/JMR.1992.0502
- Tschöpe, A., Kilassonia, S., & Birringer, R. (2004). The grain boundary effect in heavily doped cerium oxide. *Solid State Ionics*, 173(1-4), 57–61. doi:10.1016/j.ssi.2004.07.052
- Van Herle, J., Horita, T., Kawada, T., Sakai, N., Yokokawa, H., & Dokiya, M. (1996). Low temperature fabrication of (Y,Gd,Sm)-doped ceria electrolyte. *Solid State Ionics*, 86-88(96), 1255–1258. doi:10.1016/0167-2738(96)00297-4
- Van Herle, Jan, Horita, T., Kawada, T., Sakai, N., Yokokawa, H., & Dokiya, M. (1996). Sintering behaviour and ionic conductivity of yttria-doped ceria. *Journal of the European Ceramic Society*, 16(9), 961–973. doi:10.1016/0955-2219(96)00012-X
- Vargas, R. A., Chiba, R., Franco, E. G., & Seo, E. S. M. (2006). Uma Visão da Tecnologia de Células a Combustível. Sao Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- Verkerk, M., Middelhuis, B., & Burggraaf, A. (1982). Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity ZrO_2 - Y_2O_3 ceramics. *Solid State Ionics*, 6(2), 159–170. doi:10.1016/0167-2738(82)90083-2
- Wang, S., Maeda, K., & Awano, M. (2004). Direct Formation of Crystalline Gadolinium-Doped Ceria Powder via Polymerized Precursor Solution. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(7), 1750–1752. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00347.x
- Wendt, H., Götz, M., & Linardi, M. (2000). Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, 23(4), 538–546. doi:10.1590/S0100-40422000000400018

- Xu, H. M., Yan, H. G., & Chen, Z. H. (2008). Low-temperature combustion synthesis and sintering of nanosized $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ powders. *Materials Characterization*, 59(3), 301–305. doi:10.1016/j.matchar.2007.01.017
- Yamamoto, S., Kakihana, M., & Kato, S. (2000). A polymer complex solution route to the low-temperature synthesis of tetragonal $\text{Zr}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}\text{O}_2$ with a reduced amount of organic substance. *Journal of Alloys and Compounds*, 297(1-2), 81–86. doi:10.1016/S0925-8388(99)00553-8
- Zhang, T., & Ma, J. (2004). Dense submicron-grained $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics for SOFC applications. *Scripta Materialia*, 50(8), 1127–1130. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.01.028
- Zhang, T. S., Ma, J., Huang, H. T., Hing, P., Xia, Z. T., Chan, S. H., & Kilner, J. a. (2003). Effects of dopant concentration and aging on the electrical properties of Y-doped ceria electrolytes. *Solid State Sciences*, 5(11-12), 1505–1511. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2003.10.001
- Zhang, T. S., Ma, J., Luo, L. H., & Chan, S. H. (2006). Preparation and properties of dense $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics for use as electrolytes in IT-SOFCs. *Journal of Alloys and Compounds*, 422(1-2), 46–52. doi:10.1016/j.jallcom.2005.11.049