

Universidade de Brasília – UnB
Faculdade de Tecnologia - FT
Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas - PCMEC

**Influência do Método de Síntese e da Adição de
Concentrado de Terras Raras na Condutividade Iônica
de Sistema Ce-Gd-Sm**

Autor: Celso Galeno Rêgo Queiroz

Orientador: Prof. Cosme Roberto Moreira da Silva

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Celso Galeno Rêgo Queiroz

**Influência do Método de Síntese e da Adição de Concentrado de Terras
Raras na Condutividade Iônica de Sistema Ce-Gd-Sm**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas (PCMEC) da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Universidade de Brasília – UnB
Faculdade de Tecnologia - FT

Orientador: Prof. Cosme Roberto Moreira da Silva

Brasília - DF
2019

**INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SÍNTESE E DA ADIÇÃO DE
CONCENTRADO DE TERRAS RARAS NA CONDUTIVIDADE IÔNICA DE
SISTEMA CE-GD-SM**

CELSO GALENO RÊGO QUEIROZ

**Dissertação submetida ao curso de Ciências Mecânicas da Universidade de
Brasília, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, apresentada
no dia 07/08/2019 e aprovada pela banca examinadora abaixo.**

**Prof. Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva – UnB/FT
Orientador**

**Prof. Dr. Jorge Luiz de Almeida Ferreira - UnB/FT
Membro Interno ao Programa**

**Prof. Dr. Rodrigo Arbey Muñoz Meneses – UnB/FGA
Membro Externo ao Programa**

**Brasília – DF
2019**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a toda minha família: mãe, irmãos, ao meu avô, meus tios e primos, pelo apoio e amparo neste período de grande conquista. Também em memória de meus familiares que me apoiaram enquanto pude desfrutar de suas companhias, e que continuaram sendo motivadores e referências, meu avô paterno, minhas avós, tio, e especialmente meu pai.

Aos meus colegas e amigos de graduação, que continuam sendo presença e companhia. Aos meus amigos pessoais que ultrapassam períodos e locais, desde ensino médio, intercâmbio e antigos vizinhos. Aos colegas que fiz durante o mestrado, pelas conversas e preocupações compartilhadas.

Agradeço também aos docentes e colegas que me ajudaram nesta pesquisa. Agradecimento especial a professora Ana Cândida, pela oportunidade de desenvolver resultados essenciais para minha pesquisa, além de me ajudar em suas análises e estudo de maneira tão solícita. Aos doutorandos Adriana Muñoz e Felipe Mosquera, pela ajuda, apoio e ótima companhia, a eles também desejo todo o sucesso em suas jornadas. Agradeço também a todos que me acolheram no período de visita ao LAMAV-UFSCar, ambiente que emana a busca por conhecimento científico. Agradeço também as professoras Pillar e Sandra Luz, da UnB-FGA, pelas ajudas e apoio em toda etapa do mestrado.

Agradeço especialmente ao incentivo do professor Rodrigo Muñoz para continuar desenvolvendo minhas pesquisas. A Dra. Paola Daza pela ajuda e instruções.

Agradeço ao professor Cosme Roberto, pela orientação, ajuda e incentivo a buscar sempre mais de minhas pesquisas.

Agradeço ao programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas, aos professores, a Universidade de Brasília, e ao apoio financeiro da CAPES.

“Life is a series of experiences, each one of which makes us bigger, even though sometimes it is hard to realize this. For the world was built to develop character, and we must learn that the setbacks and grieves which we endure help us in our marching onward. “

Henry Ford

RESUMO

O desenvolvimento das pesquisas relacionadas as tecnologias para as células a combustível buscaram desenvolver equipamentos que apresentassem grande potencial energético, melhor eficiência, menores custos de fabricação, flexibilidade no uso de combustíveis e a preocupação com a temperatura de operação. O uso de tecnologia de eletrólitos baseados em cério apresenta melhor alternativa quando comparado com a tecnologia de eletrólitos de zircônia, com temperaturas de operação menores. A operação de eletrólitos sólidos baseados em cério se dá através da condutividade de íons de oxigênio através de vacâncias presentes na estrutura fluorita do cério geradas a partir da substituição de cátions de cério por cátions trivalentes de dopantes, principalmente de elementos de terras raras.

A presente pesquisa buscou sintetizar eletrólitos sólidos baseados em óxido de cério, dopados com gadolínio e codopados com samário, com intuito de observar os efeitos da adição de dopagem extra com concentrado de terras raras, utilizando a síntese dos pós por duas metodologias: através de procedimento Pechini e dopagem por procedimento sólido. Foram avaliadas propriedades dos pós obtidos, assim como características microestruturais dos corpos de prova sinterizados. Foram ainda analisadas as propriedades elétricas destes sinterizados através da espectroscopia de impedância.

A adição de terras raras se deu de duas formas: nas primeiras amostras, o precursor de terras raras foi adicionado em duas concentrações (1,8% e 5%) no óxido baseado em cério com composição $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_2$ durante o procedimento de síntese, caracterizado neste trabalho como dopagem Pechini (PE). Duas outras amostras foram preparadas com a adição física das mesmas concentrações de terras raras (1,8% e 5%) após a obtenção do óxido baseado em cério obtido por Pechini. Este segundo procedimento foi denominado dopagem por procedimento sólido modificado (DS). O precursor de terras raras, neste caso foi previamente diluído em água deionizada. A codopagem de samário no óxido de cério sem adição de terras raras também foi avaliada quanto aos dois procedimentos de dopagem (por processo de síntese Pechini e por procedimento sólido).

Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial apresentaram reação exotérmica característica do procedimento Pechini. Baseado nos resultados destas análises, definiu-se neste trabalho a temperatura ideal de calcinação (600°C) para eliminação da resina polimérica e solventes. A análise granulométrica apresentou as dimensões obtidas para os pós das amostras sintetizadas por ambos os processos de dopagem, resultando em material com tamanho médio de partícula em torno de 1,0474 µm. A avaliação de difração de raio-x mostrou que os pós obtidos apresentaram a estrutura fluorita, característica do óxido de cério, havendo alterações no parâmetro de rede para as diferentes composições, em consequência do procedimento de substituição na estrutura fluorita dos cátions de cério por cátions dopantes com maior raio iônico. A dopagem com terras raras proporcionou menores expansões da estrutura de fluorita. Tendo em vista que não foram observadas formações de novas fases, o resultado da difratometria indica a formação de solução sólida para todas as composições.

Corpos de prova foram conformados através de prensagem uniaxial a frio com 390 MPa, e sinterizados em rampa de sinterização em duas etapas, com patamares

de 1650 e 1500°C, para obtenção de amostras com densidade superior a 90% da densidade teórica. Análises microestruturais das amostras sinterizadas por microscópio eletrônico varredura apresentaram tamanho médio de grão superior a 5µm, com baixa presença de poros na superfície. A imagem da superfície de fratura apresentou a presença de porosidades internas desconectada.

Os resultados da espectroscopia de impedância demonstraram o efeito negativo da adição do concentrado de terras raras no óxido baseado em cério, uma vez que o aumento da adição deste concentrado promoveu aumento da impedância das amostras, com a conseqüente redução de sua condutividade iônica. Este efeito foi possivelmente causado pela contenção da expansão da célula unitária resultante da dopagem com terras raras, suprimindo a formação de largos canais de condutividade de íons de oxigênio, assim como a introdução de maior energia de ativação. Entre as amostras onde houve a avaliação da codopagem de samário, preparadas através dos procedimentos de dopagem por Pechini e por dopagem sólida, a amostra cuja codopagem foi realizada por procedimento sólido apresentou menor impedância do que aquela sintetizada por processo Pechini, apresentando menor resistividade total, em especial na diminuição da resistividade no contorno de grão. A tendência de obtenção de amostra com maior concentração de dopantes nos contornos de grãos por efeito do processo de dopagem sólido pode ter favorecido a obtenção de uma região de menor resistividade, favorecendo a condutividade iônica.

Palavras-chave: Óxido Sólido, Cério, Pechini, Dopagem Sólida, Impedância

ABSTRACT

The development of research related to fuel cell technologies sought to develop equipment that had high energy potential, better efficiency, lower manufacturing costs, flexibility in fuel use and concern with operating temperature. The use of cerium-based electrolyte technology presents a better alternative when compared to zirconia electrolyte technology, with lower operating temperatures. The operation of cerium-based solid electrolytes occurs through the conductivity of oxygen ions through vacancies present in the cerium fluorite structure generated from the replacement of cerium cations with trivalent doping cations, mainly rare earth elements.

The present research aimed to synthesize gadolinium-doped and samarium-doped cerium oxide-based solid electrolytes in order to observe the effects of adding extra doping with rare earth concentrate, using the synthesis of powders by two methodologies: through procedure Pechini and doping by solid procedure. Properties of the obtained powders, as well as microstructural characteristics of the sintered specimens were evaluated. The electrical properties of these sintered were analyzed by impedance spectroscopy.

The addition of rare earths occurred in two ways: in the first samples, the rare earth precursor was added at two concentrations (1.8% and 5%) in cerium-based oxide with composition $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_2$ during synthesis procedure, characterized in this work as Pechini doping (PE). Two other samples were prepared by physically adding the same rare earth concentrations (1.8% and 5%) after obtaining cerium-based oxide obtained by Pechini. This second procedure was called modified solid procedure doping (DS). The rare earth precursor in this case was previously diluted in deionized water. Samarium codoping in cerium oxide without addition of rare earths was also evaluated for both doping procedures (by Pechini synthesis process and by solid procedure).

Thermogravimetric analysis and differential thermal analysis showed exothermic reaction characteristic of the Pechini procedure. Based on the results of these analyzes, the ideal calcination temperature (600°C) for the elimination of polymeric resin and solvents was defined in this work. The particle size analysis showed the dimensions obtained for the powders of the samples synthesized by both doping processes, resulting in material with average particle size around 1.0474 μ m. The x-ray diffraction evaluation showed that the obtained powders presented the fluorite structure, characteristic of cerium oxide, with changes in the network parameter for the different compositions, as a result of the substitution procedure in the fluorite structure of the cation cerium cations. dopants with greater ionic radius. Rare earth doping provided minor expansions of the fluorite structure. Since no new phase formations were observed, the diffractometry result indicates solid solution formation for all compositions.

Samples were formed by uniaxial cold pressing with 390 MPa, and sintered in two-step sintering ramp, with levels of 1650 and 1500 ° C, to obtain samples with density greater than 90% of theoretical density. Microstructural analyzes of the sintered samples by scanning electron microscope showed average grain size greater than 5 μ m, with low surface pores. The image of the fracture surface showed the presence of unconnected internal porosities.

The impedance spectroscopy results demonstrated the negative effect of the addition of rare earth concentrate on cerium-based oxide, since the increased addition of this concentrate promoted an increase in the impedance of the samples, with the consequent reduction of its ionic conductivity. This effect was possibly caused by the containment of unit cell expansion resulting from rare earth doping, suppressing the formation of broad conductivity channels of oxygen ions, as well as the introduction of higher activation energy. Among the samples that evaluated samarium codoping prepared by Pechini and solid doping procedures, the sample whose codoping was performed by solid procedure presented lower impedance than the one synthesized by Pechini process, presenting lower total resistivity, especially in decreasing resistivity in the grain boundary. The tendency to obtain a sample with higher concentration of dopants in the grain contours due to the solid doping process may have favored a region of lower resistivity, favoring ionic conductivity.

Keywords: Solid Oxide, Cerium, Pechini, Solid doping, Impedance

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS.....	4
1.1.1. OBJETIVO GERAL	4
1.1.2. OBJETIVOS SECUNDÁRIOS.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....	6
2.2. ÓXIDO DE CÉRIO.....	10
2.3. DOPAGEM E MULTIDOPAGEM.....	11
2.4. PROCESSO DE SÍNTESE DO PÓ.....	13
2.4.1. MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS	14
2.4.2. DOPAGEM POR MATERIAIS SÓLIDOS	16
2.5. SINTERIZAÇÃO	17
2.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	20
2.7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	22
2.8. DENSIDADE APARENTE, TEÓRICA E RELATIVA	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1. ROTEIRO DE PROCESSOS.....	31
3.2. MATERIAIS	33
3.3. SÍNTESE DE ÓXIDOS	34
3.3.1. PROCESSO PECHINI	35
3.3.2. DOPAGEM SÓLIDA.....	40
3.4. MOAGEM DE ALTA ENERGIA	41
3.5. PRENSAGEM UNIAXIAL	43
3.6. SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	44
3.7. DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE	46
3.7.1. DENSIDADE DE SÓLIDO POROSO	46
3.7.2. DENSIDADE TEÓRICA	48
3.8. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL ..	49

3.9. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	50
3.10. DIFRAÇÃO DE RAIO-X - DRX	51
3.11. MICROSCOPIA ELETRÔNICA	52
3.12. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL .	56
4.2. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	58
4.3. DIFRAÇÃO DE RAIO-X - DRX	60
4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - MET.....	68
4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV	73
4.6. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	80
4.7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	83
5. CONCLUSÕES	91
6. REFERÊNCIAS	92

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Valores de Capacitância característicos para diferentes fenômenos resistivos de eletrólitos sólidos (IRVINE 1990).....	26
Tabela 2: Principais compostos do concentrado de Terras Raras (HWANG,2006) .	33
Tabela 3: Composições sintetizadas e nomenclaturas utilizadas	35
Tabela 4: Análise Granulométrica	59
Tabela 5: Tamanho médio do cristalito das amostras em pó obtido por DRX.....	62
Tabela 6: Parâmetro de Rede e Densidade Relativa	67
Tabela 7: Tamanho médio do cristalito observado por MEV	69
Tabela 8: Coeficiente Angular (α) e Energia de Ativação.....	88
Tabela 9: Valores analisados e extrapolados de Condutividade	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Princípio básico da célula a combustível	6
Figura 2: Estrutura Fluorita do óxido de cério	11
Figura 3: Reações no processo Pechini (OLIVEIRA, 2013) ADAPTADO	15
Figura 4: Representação vetorial da impedância complexa.....	24
Figura 5: Representação do Gráfico de Nyquist	25
Figura 6: Procedimento de preparo das amostras de dopagem Pechini.....	31
Figura 7: Procedimento de preparo das amostras de dopagem sólida	32
Figura 8: Variação das características durante a secagem de líquidos do processo Pechini	37
Figura 9: Material obtido ao fim da secagem de líquidos do processo Pechini	38
Figura 10: Resultado da secagem ao forno da resina polimérica para as amostras a) PE-1,5% b) PE-5%.....	38
Figura 11: Procedimento de dopagem sólida.....	41
Figura 12: Jarro e Haste de Moagem.....	43
Figura 13: Matriz metálica utilizada para conformação de pellets	44
Figura 14: Rampa de sinterização em duas etapas	45
Figura 15: Aparato para medição do peso aparente das amostras sinterizadas.....	47
Figura 16: Equipamento de Análises TGA/DSC.....	49
Figura 17: Equipamento de Análise Granulométrica.....	50
Figura 18: Aparelho de difração de DRX.....	52
Figura 19: Microscópio Eletrônico de Varredura	53
Figura 20: Montagem para Espectroscopia de Impedância (A) Eletrodos (B) Posicionamento da amostra	55
Figura 21: Comportamento Típico das Amostras nas Avaliações TGA/DSC	56
Figura 22: Análise Granulométrica da amostra PE-5%.....	58
Figura 23: Análise Granulométrica da amostra DS-Sm.....	59
Figura 24: Avaliação DRX das amostras em pó pré-sinterizado	61
Figura 25: Avaliação DRX das amostras sinterizadas.....	63
Figura 26: Detalhe do pico (111) das amostras avaliadas no DRX.....	64
Figura 27: MET de partícula da amostra DS-Sm	69
Figura 28: MET de partícula da amostra PE-Sm apresentando estrutura irregular..	70
Figura 29: MET da amostra PE-1,8% previamente ao procedimento de calcinação	71

Figura 30: MET da amostra PE-5% previamente ao procedimento de calcinação ..	72
Figura 31: MEV da superfície das amostras a) PE-Sm b) PE-5%.....	73
Figura 32: Histograma do tamanho de grão das amostras a) PE-Sm b)DS-Sm	74
Figura 33: MEV da superfície da amostra DS-Sm	76
Figura 34: Região de borda da amostra DS-5% entre superfície e face de fratura..	77
Figura 35: MEV da superfície de fratura das amostras a) DS-1,8% b)DS-5%	78
Figura 36: MEV da superfície de fratura das amostras a) PE-1,8% b) PE-5%.....	78
Figura 37: MEV da superfície de fratura das amostras a)PE-Sm b)DS-Sm	79
Figura 38: EDS da superfície da amostra PE-Sm	80
Figura 39: EDS da superfície da amostra DS-Sm.....	81
Figura 40: EDS em fratura da amostra DS-1,8%	82
Figura 41: Espectroscopia das amostras de codopagem com samário a 390°C	83
Figura 42: Capacitâncias apresentadas no gráfico de Nyquist (390°C)	84
Figura 43: Espectroscopia das amostras de dopagem extra com Terras Raras por método Pechini a 390°C.....	85
Figura 44: Espectroscopia das amostras de dopagem extra com Terras Raras por método de dopagem sólida a 390°C	85
Figura 45: Espectroscopia de Impedância de todas as amostras a 390°C	86
Figura 46: Condutividade Total das amostras em função da Temperatura.....	87
Figura 47: Resultado de condutividade analisados e extrapolados a) Gráfico de Arrhenius b) Gráfico de Condutividade Total	88

1. INTRODUÇÃO

A finitude das fontes de combustíveis fósseis, as consequências de sua utilização, o a crescente demanda de energia elétrica causada pelo desenvolvimento tecnológico da humanidade, deram motivos para o desenvolvimento de pesquisas e estudos, a fim de buscar alternativas capazes de suprir estas demandas com baixo impacto ambiental.

Assim como há a evolução da tecnologia em si, há também o desenvolvimento das aplicações das alternativas de geração de energia. Novos projetos visam mesclar a utilização de diferentes fontes de geração de energia com o objetivo de suprir a demanda e alcançar melhor a eficiência. O hidrogênio é um gás bastante inflamável, e por não apresentar cor nem odor, dificulta a tomada de ações de segurança quando em casos de acidentes. Já sobre seu armazenamento, as dificuldades aparecem devido à grande pressão que o gás deve ficar confinado, além da sua baixa densidade. Em casos de veículos, quando adaptados para o uso de hidrogênio, o mesmo volume de reservatório de hidrogênio não renderá a mesma energia que o mesmo volume de gasolina, devido a diferença nas densidades de energia (TROMP,2003).

Por ser um elemento abundante, mesmo que não em sua forma pura, o hidrogênio se apresenta como uma possível alternativa para o desenvolvimento economicamente viável da energia do futuro (EDWARDS, 2008). Buscando uma alternativa para seu uso através da combustão, uma das principais formas de utilização de hidrogênio para produção de energia seria pelo uso das células a combustível.

As tecnologias de geração de energia através de células a combustível buscam o efeito da eletrólise reversa. A evolução de sua tecnologia para diferentes modelos visa atender uma maior demanda energética e uma maior variedade de combustível. Para obtenção de tais objetivos, seu funcionamento requer tecnologia de maior custo, como catalisadores de platina, ou maiores temperaturas de operação, para proporcionar uma maior velocidade de geração de energia. O principal elemento deste equipamento que defini sua funcionalidade, limitações e necessidades, é o eletrólito, responsável pela condutividade iônica, que permitirá ao equipamento a capacidade de gerar energia. A tecnologia de eletrólito de óxido sólido se apresenta como tecnologia de maior capacidade energética, com alta temperatura de operação.

O desenvolvimento tecnológico de tal elemento busca a possibilidade de maior capacidade de geração de energia, sem uso de catalisadores e com menor temperatura de operação (LARMINIE,2003).

Eletrólitos sólidos baseados em cério se apresentam como a melhor alternativa para células de óxido sólido, apresentando alta capacidade de geração de energia e menor temperatura de operação quando comparado com eletrólitos comercialmente utilizados de zircônio (SAMMES,2005). Sua alta capacidade de geração de energia está diretamente ligada à sua capacidade de transmissão de íons de oxigênio, proporcionada principalmente pela presença de vacâncias de oxigênio presentes em sua estrutura após a dopagem de materiais aliovalentes (BOŠKOVIĆ,2010). O estudo de técnicas utilizadas (STEPHENS,2006) (LIU,2017) e da composição de dopantes (ANDERSSON,2006) (TAO,2016) para obtenção de eletrólitos baseados em cério buscam materiais de maior capacidade energética e menor temperatura de operação.

Nesta pesquisa, busca-se observar o efeito da adição de dopantes a partir de concentrado de terras raras em estrutura baseada em óxido de cério. O uso de concentrado de terras raras se apresenta como uma alternativa de baixo custo ao uso de elementos puros. Será avaliado também a utilização de duas técnicas de preparo das amostras em pó, e observados os efeitos que o elemento dopante e a técnica de preparo incidem nas propriedades morfológicas e na condutividade iônica dos corpos de prova.

O procedimento de preparo do eletrólito se dá através da metalurgia do pó, para obtenção de pellets cerâmicos sólidos. As etapas envolvem a síntese do pó, conformação do pellet e por fim sua sinterização visando a obtenção de um corpo de prova sólido (CHIAVERINI,2001), para sua caracterização quanto estrutura morfológica e resposta elétrica. Os efeitos diferentes composições e diferentes características microestruturais, como tamanho de partículas, de grãos e densidade, podem influenciar diretamente a capacidade de condutividade iônica para tais corpos de prova.

O preparo da adição extra de dopante de concentrado de terras raras através do processo sólido é feito através da adição do dopante em óxido previamente preparado, chamado de material base. Tal óxido foi obtido e avaliado por DAZA (2017), de composição $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_2$. Em sua pesquisa, foi observado que a concentração de 5% de codopagem de samário produziu uma microestrutura mais homogênea, diminuindo a segregação de dopantes, possibilitando um aumento da

condutividade de grão e contorno de grão. O procedimento de dopagem apresentado por LIU (2017), propõe uma abordagem alternativa para o procedimento de obtenção de solução sólida por rotina sólida. Tal procedimento envolve a mistura de óxido base com material dopante em forma de nitrato, em meio líquido. A homogênea distribuição dos dopantes é prevista pela constante agitação da solução heterogênea, durante eliminação do meio líquido. Posterior tratamento térmico busca a obtenção de solução sólida pela absorção do material dopante pelo material base através da difusão de material.

O óxido base utilizado, $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_2$, foi sintetizado por processo Pechini. Foram avaliados os efeitos da adição do dopante de terras raras também durante o processo Pechini. Neste caso, a dopagem extra se deu durante o procedimento de síntese do material base, no mesmo momento em que ocorriam as dopagens de gadolínio e codopagem de samário em óxido de cério.

O efeito da dopagem extra de terras raras foi comparado entre amostras com gradual adição do dopante de terras raras, assim como as duas diferentes técnicas utilizadas para dopagem: Primeiramente a mostra sem adição de terras raras ($Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_2$), amostras com dopagem extra de 1,8%mol de terras raras ($Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_2 + 1,8\%TR$) e amostras dopagem extra de 5% de terras raras ($Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_2 + 5\%TR$), sendo estas adições tendo sido realizadas por processo Pechini e por procedimento de dopagem sólida.

O efeito dos diferentes procedimentos de dopagem também foi avaliado na síntese do material base. A codopagem de samário foi realizada através do procedimento Pechini como previamente previsto, e também através do procedimento de dopagem sólida, para que fosse possível observar os efeitos do processo de codopagem do samário.

Os Objetivos e Objetivos Secundários apresentam as intenções da pesquisa e de suas etapas de desenvolvimento. A Revisão Bibliográfica faz o resumo do estudo das diferentes áreas relacionadas a pesquisa, iniciando pela tecnologia de célula a combustível responsável pela geração de energia, capacidade ligada ao óxido de cério dopado. Diferentes abordagens de escolha de dopantes e de processos de dopagem são abordadas, assim como as principais técnicas de caracterização e avaliação utilizadas nesta pesquisa. Materiais e Métodos descrevem os materiais utilizados para a síntese das composições desejadas, assim como os procedimentos de síntese e metalurgia do pó para obtenção dos corpos de prova. Detalhes sobre

procedimentos e rotina de avaliações também são descritos. Resultados e Discussões descrevem as respostas obtidas das caracterizações e avaliações realizadas ao longo de todo o processo, tanto para o material em pó quanto para as amostras sinterizadas, além do debate quanto os possíveis motivos e consequências dos resultados obtidos. As Conclusões decorrem quanto aos resultados obtidos e os objetivos inicialmente traçados para a pesquisa.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. OBJETIVO GERAL

Síntese de eletrólitos sólidos baseados em óxido de cério com dopagem de gadolínio e codopagem de samário de concentração $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_2$, avaliando os efeitos da adição 1,8% e 5% molar de dopante extra de concentrado de terras raras, através de medidas de condutividade iônica e caracterizações microestruturas das amostras.

1.1.2. OBJETIVOS SECUNDÁRIOS

- Sintetizar amostras de sistemas Ce-Gd-Sm ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_2$) com ausência e presença de dopantes extras de terras raras através de processo de síntese Pechini e procedimento de dopagem em estado sólido modificado;
- Observar através de Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DSC) a eliminação de solventes da síntese e procedimento de polimerização do processo Pechini;
- Caracterizar os pós obtidos por ambos procedimentos de síntese e dopagem através da análise de Difração de Raio-X (DRX), para observação da formação da estrutura fluorita nas amostras;
- Realizar avaliação granulométrica dos materiais em pó obtidos;
- Obter materiais sólidos com densidades superiores a 90% da densidade teórica, para obtenção de material sólido sem poros conectados, através de rampa de sinterização em duas etapas, com aquecimento até temperatura superior (1650°C) seguido de manutenção em temperatura inferior (1500°C);

- Observar através de microscopia eletrônica de varredura as características morfológicas das superfícies externas e de fratura dos corpos de prova sinterizados;
- Efetuar a medição da condutividade iônica dos eletrólitos através da espectroscopia de impedância, e correlacionar os resultados obtidos com as propriedades observadas através das avaliações previamente realizadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CÉLULA A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são equipamentos que produzem energia elétrica através do processo de eletrólise reversa da água. Ao contrário da eletrólise, onde energia é utilizada para a separação das moléculas de água em hidrogênio e oxigênio, nestes equipamentos as moléculas de oxigênio e hidrogênio formam moléculas de água e geram corrente elétrica no processo. Apesar de simples, as células a combustível apresentam um grande potencial para a produção de energia limpa no futuro. Seu funcionamento se assemelha a de uma pilha, nome pelo qual também podem ser reconhecidas. Dois elementos químicos separados por um eletrólito são responsáveis por reações eletroquímicas que fornecem corrente elétrica (ENERGY.GOV,201?). No caso das células a combustível, esses dois elementos químicos não estão confinados e limitados pelos seus reservatórios. Hidrogênio e oxigênio são constantemente injetados no equipamento, para a formação de água e calor, enquanto gera corrente elétrica (BASU,2007). A Figura 1 apresenta o esquema básico de funcionamento da tecnologia inicial de geração de energia por células a combustível.

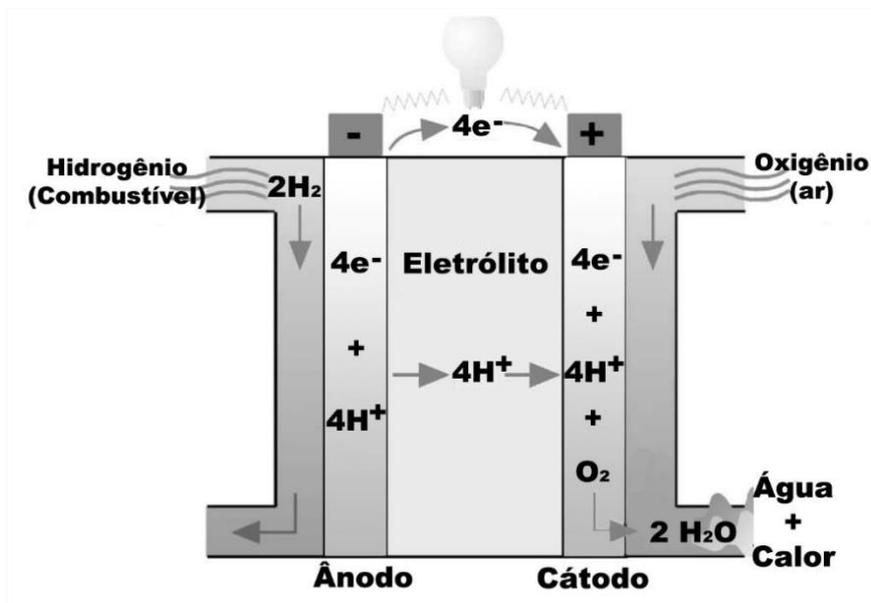


Figura 1: Princípio básico da célula a combustível

O princípio da tecnologia envolvendo o uso de hidrogênio e eletricidade foi demonstrado em 1939 por William Grove, através da eletrólise da água. O efeito da

ação de energia elétrica aplicado na água em meio ácido, proporcionou a eletrólise da água, formando gases de hidrogênio e oxigênio. Já no processo reverso, de recombinação de oxigênio e hidrogênio, energia elétrica é produzida. De maneira similar a combustão, pode-se usar o hidrogênio como combustível para a geração de energia de acordo com a equação (01):



Entretanto, quando comparado a combustão, as células a combustível apresentam melhor eficiência, possuem funcionamento simples, sem partes móveis, possibilitando pouca manutenção e operação silenciosa. Suas emissões são principalmente água e calor. As principais perdas durante a geração de energia ocorrem por sua alta energia de ativação, necessária para iniciar as reações envolvidas, por vezes sendo suprida pela elevação de temperatura, e possível presença de situações análogas ao curto-circuito, gerando utilização de combustível sem aproveitamento de energia através da transmissão de combustível através do eletrólito.

Entre as dificuldades da tecnologia inicial das células a combustível, estão: as reações lentas, e a necessidade de hidrogênio puro. As tecnologias de células a combustível foram se desenvolvendo com intuito de buscar solucionar tais problemas de diferentes maneiras, como aumento de temperatura de operação, uso de catalisadores ou eletrólitos capazes de suportar impurezas e outros combustíveis. Os principais modelos e características de células a combustível são: (LARMINIE,2003)

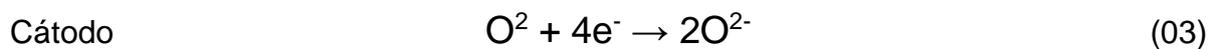
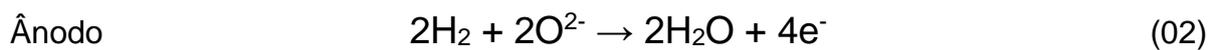
- Célula a Combustível de Membrana de Intercâmbio de Prótons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC): São células que aproveitam da simplicidade do processo reverso de eletrólise da água com uso de eletrólito polimérico sólido para transporte de prótons de hidrogênio. Para obter funcionamento em baixas temperaturas, contorna o problema de baixa taxa de reação com uso de eletrodos e catalisadores sofisticados, como platina.
- Célula a Combustível de Metanol Direto (Direct Methanol Fuel Cell - DMFC): Faz uso de metanol líquido como combustível. Apesar da facilidade e não precisar de hidrogênio puro, sua baixa geração de energia proporciona seu uso apenas para aplicação em pequenos equipamentos eletrônicos.

- Célula a Combustível Alcalina (Alkaline Fuel Cell - AFC): Faz uso de eletrólito alcalino aquoso em matriz porosa, com catalizadores de platina e eletrodos porosos, com o intuito de superar os problemas de reações lentas. Seu funcionamento também é possível em altas pressões, e ocorre a temperatura próxima a 100°C. Já como desvantagem está a necessidade de combustível e oxigênio puros, havendo alta sensibilidade a presença de CO₂.
- Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC): Primeira tecnologia de célula a combustível produzida em escala comercial. Possui eletrodos porosos e catalisadores de platina. Para bom funcionamento, trabalha em temperatura de operação próxima a 220°C. Adequado principalmente para sistema de cogeração. É tolerante a impurezas no combustível, mas altamente sensível ao enxofre.
- Célula a Combustível de Carbonato Fundido (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC): Possui eletrólito de carbonato fundido, para agilizar o transporte de íons sem uso de catalisadores caros. Possui uma considerável flexibilidade de combustível e grande tolerância e impurezas, sendo necessário o uso de dióxido de carbono para seu funcionamento. Para estabilização do carbonato fundido, a energia de operação desta célula a combustível é maior que 500°C, proporcionando um longo período de início do seu funcionamento, afetando também a integridade dos outros componentes.
- Célula a Combustível de Óxido Sólido (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC): Utiliza eletrólito sólido para condução de íons de oxigênio. Possui a capacidade de gerar energia elétrica através do uso de hidrogênio ou gás natural como combustível direto. Possui conceito simples e facilitado de montagem. Entretanto, o princípio de condutividade dos íons de oxigênio através do eletrólito cerâmico se dá através do aumento da temperatura. Inicialmente, eletrólitos sólidos para célula a combustível eram produzidos a partir de óxido de zircônio estabilizado com ítrio. Estes apresentam temperatura de operações que chegam a 1000°C. A grande demanda energética para funcionamento deste tipo de eletrólito, diminui a eficiência energética total do equipamento, além de afetar diretamente a integridade de todos os outros componentes.

Por ser o responsável pelo funcionamento, temperatura de operação, e rendimento de uma célula a combustível, estudos baseados nos eletrólitos são os

principais responsáveis pelo desenvolvimento da tecnologia. Para as células SOFC, estudos principalmente em eletrólitos sólidos baseados em óxido de cério buscam diminuir a temperatura de operação de funcionamento de tais equipamentos, para desenvolvimento de tecnologia mais eficiente (SAMMES,2005).

Para o funcionamento das SOFC, eletrólitos sólidos cerâmicos utilizados são condutores de íons de oxigênio. As reações que ocorrem no ânodo e cátodo são descritas a seguir:



O processo de eletrólise reversa é responsável pelo próprio aquecimento de água, que é então eliminado. Sua eficiência é maior comparado com motores de combustão interna, podendo alcançar valores maiores que 85%. Seu funcionamento se dá de maneira simples, pois seu equipamento é formado por peças fixas, gerando uma baixa necessidade de manutenção, e apresentando uma alta confiabilidade para uso em longos períodos. Como principal vantagem frente a motores combustão, não emite gases de efeito estufa nem ruídos. Além disso, sua eficiência tanto em equipamentos de larga produção de energia, como equipamentos menores é a mesma. Sendo assim, seu dimensionamento não afeta sua eficiência, possibilitando sua utilização em diversas aplicações.

O desenvolvimento tecnológico destes equipamentos foi feito ao se buscar evitar as limitações de operação. As primeiras células a combustível possuíam a restrição de não tolerar impurezas. O desenvolvimento de tecnologias para superar esse problema acabou gerando uma segunda dificuldade, que seria a temperatura de operação. A escolha da célula a ser utilizada depende da limitação imposta por sua tecnologia. A presença de componentes líquidos, ou de componentes que são ativados apenas a determinadas temperaturas, são alguns fatores limitantes quanto a utilização das diferentes tecnologias.

Um dos principais processos em conjuntos amplamente pesquisados ultimamente para sistemas de células a combustível busca eliminar as dificuldades com a segurança do transporte e armazenamento do combustível a base de hidrogênio. Sistemas em paralelo de geradores fotovoltaicos ou eólicos com os

sistemas de célula a combustível apresentam uma boa alternativa para a instalação de um sistema mais seguro e com melhor disponibilidade de produção de energia. A confiabilidade destes equipamentos acarreta em produção de energia em praticamente 99% do tempo de funcionamento, podendo ser considerado assim uma fonte confiável de energia contínua (STAMBOULI, 2002).

2.2. ÓXIDO DE CÉRIO

Os eletrólitos óxidos que apresentam melhores resultados são aqueles baseados em elementos químicos da família IVB (ETSELL,1970), como zircônio. O cério e o tório também são usados. Tais propriedades são alcançadas principalmente após a adição de dopantes ou estabilizantes, principalmente alcalinos terrosos, como cálcio e magnésio, assim como também elementos de terras raras. Esse efeito ocorre pela manutenção da neutralidade elétrica através da formação de vacâncias de oxigênio, após a substituição do cátion anfitrião por cátions aliovalentes dopantes com valência inferior.

Estudados já há alguns anos, os eletrólitos de zircônio, que apresentam estrutura fluorita após estabilização através da adição de ítrio foram os primeiros amplamente utilizados, pelas suas características condutivas, em diferentes condições de pressão de oxigênio e boa estabilidade (ETSELL,1970).

O óxido de cério apresenta estrutura fluorita em seu estado natural (Figura 2), ao contrário do óxido de zircônio que apresenta estrutura fluorita estável apenas após dopagem de agente estabilizante, como o ítrio.

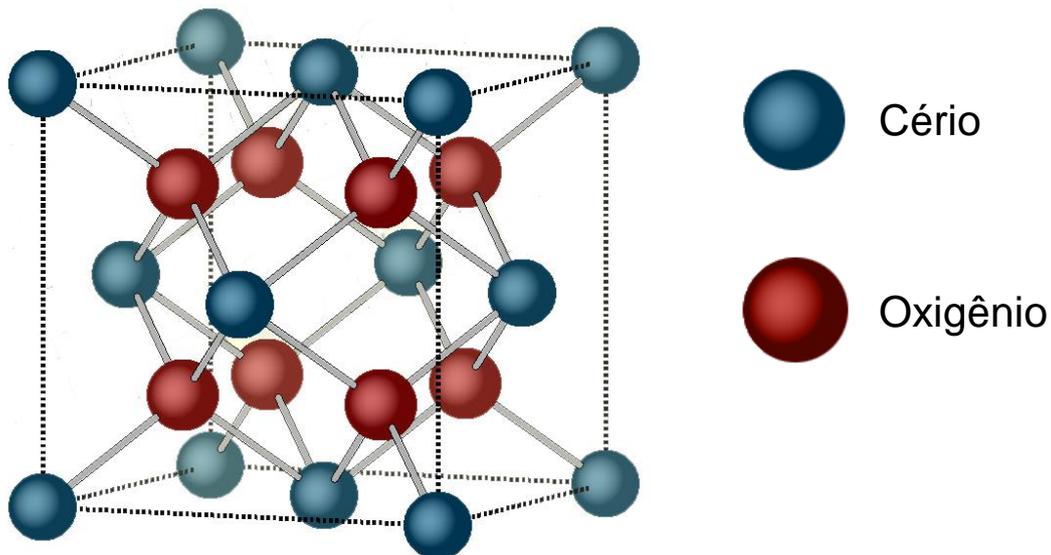


Figura 2: Estrutura Fluorita do óxido de cério

A estrutura fluorita se destaca por apresentar estrutura relativamente aberta, com grande tolerância a desordem, facilitando o processo de substituição dos cátions de cério por cátions dopantes, favorecendo a difusão de oxigênio (INABA,1996).

A substituição de cátions Ce^{4+} por Re^{3+} (cátions de terras raras aliovalentes), proporciona a formação das vacâncias de oxigênio na estrutura fluorita. A condutividade de íons destes materiais se dá pela migração dos íons via vacâncias da estrutura. Em teoria, quanto maior a quantidade de dopantes, maior a concentração de vacâncias (BOŠKOVIĆ,2010). Entretanto, o aumento excessivo (~25%) da concentração de dopantes pode causar a formação dos chamados nanodomínio, que são regiões onde ocorre a associação dos cátions dopantes em grande concentração e as vacâncias de oxigênio. Tal situação promove a maior concentração de vacâncias apenas em uma região, desfavorecendo a mobilidade de íons de oxigênio, afetando substancialmente a condutividade iônica do eletrólito. (CHEN,2014) (ARABACI,2017)

2.3. DOPAGEM E MULTIDOPAGEM

Em comparação com dopagens simples, cério dopado com gadolínio já apresenta resultado de condutividade consideravelmente superior ao resultado obtido por óxido de zircônio estabilizado com óxido de ítrio (KILNER,1982). Os principais elementos utilizados para dopagem simples do cério são o próprio gadolínio, samário (LIU,2017) e ítrio, por proporcionarem a formação de vacâncias de oxigênio,

umentando assim sua condutividade iônica, além de minimizarem a condutividade eletrônica do óxido de cério, condição que diminuir sua eficiência (VAN HERLE, 1999).

Dentre as linhas de pesquisa utilizadas para a escolha do elemento dopante para o óxido de cério, ANDERSSON (2006), apresenta a teoria de dopantes ideais através de princípios de mecânica quântica com dopantes trivalentes. Seu estudo propõe que os melhores resultados seriam obtidos pelo uso dos elementos químicos promécio (Pm) e samário (Sm), que apresentam número atômico 61 e 62 respectivamente. Ao observar a relação da diminuição da energia de ativação com o número atômico dos elementos, e com o elemento Pm sendo um elemento radioativo, propõe o uso de combinações de elementos que proporcionem uma média de valor de número atômico entre 61 e 62, como Nd/Sm ou Pr/Gd, com expectativa de obtenção de resultados ainda melhores para dopagem com mais de três dopantes, quando comparado com dopagem única. O uso do ítrio como um dos principais dopantes para cério, apesar de não ser um elemento de terras raras, é utilizado por apresentar propriedades similares aquelas observadas para o disprósio (Dy) e hólmio (Ho).

A adição de Y_2O_3 (3% mol) em óxido de cério proporcionou uma melhor densificação na pesquisa de ZHOU (1993). Possivelmente pelo efeito redutor do óxido de cério, o material quando sinterizado a temperaturas superiores a $1200^\circ C$ apresentava a formação de microfaturas, presumidamente causada pela transformação de Ce^{4+} em Ce^{3+} , que possui maior raio iônico, proporcionando a expansão da estrutura unitária.

A multidopagem de elementos químicos na estrutura do óxido de cério também pode proporcionar uma diminuição das tensões de dilatação ou contração da estrutura fluorita, devida a substituição de cátion Ce^{4+} por Re^{3+} com diferentes raios iônicos. Ao fazer uso elementos de diferentes raios iônicos, pode haver a compensação da dilatação ou contração proporcionada pelo dopante inicial (SUZUKI, 2002) (TAO, 2016).

OMAR (2006) analisou em sua pesquisa a mistura de elementos como lutécio (Lu) e neodímio (Nd), em proporção tal que a média do raio iônico do dopante fosse aquela ideal para substituição do cátion de cério. Seu resultado apresentou melhora na condutividade do material multidopado quando comparado com óxido de cério dopado apenas com Lu ou Nd. Entretanto, o resultado de tal mistura foi inferior a óxidos de cério dopados apenas com ítrio, samário ou gadolínio, indicando que a

teoria de estudo dos raios iônicos é válida, mas que as propriedades obtidas para cada elemento são ainda mais importantes na escolha de dopantes.

HONG (1995), além de observar que a dopagem com materiais de raio iônico menores proporcionava melhor densificação durante sinterização, apresenta em seu estudo o valor teórico do efeito de dopantes no parâmetro de rede no óxido de cério através do modelo de vacâncias de oxigênio, apresentado pela equação (04). Seu cálculo considera a substituições de cátions de cério (Ce^{4+}) por cátions de cation do dopante e o tamanho da vacância de oxigênio formada por tal substituição ($r_{V_o} \approx 1,164\text{Å}$).

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} [xr_M + (1 - x)r_{Ce} + (1 - 0,25x)r_o + 0,25xr_{V_o}] (0,9971) \quad (04)$$

Onde:

- a Parâmetro de Rede
- x Concentração do dopante
- r_{Ce} Raio do íon de cério
- r_M Raio do íon do dopante
- r_o Raio do íon de oxigênio
- r_{V_o} Raio da vacância de oxigênio

2.4. PROCESSO DE SÍNTESE DO PÓ

Há uma importante relação entre a técnica de síntese do material e sua resposta elétrica. Para dopagem de gadolínio por exemplo ($Gd_{0,10}Ce_{0,90}O_{2-\delta}$), OMAR (2006) observou que a condutividade de amostra preparada por procedimento sólido (mistura de óxidos) apresentava piores resultados de condutividade. Tal condição se repetiu para suas amostras de dopagem de ítrio ($Y_{0,10}Ce_{0,90}O_{2-\delta}$), e também com dopagem de samário ($Sm_{0,10}Ce_{0,90}O_{2-\delta}$). Já para suas amostras de dopagem de neodímio ($Nd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$), o processo de dopagem sólida apresentou melhores resultados do que procedimentos de dopagem como decomposição de nitrato (STEPHENS,2006) e por processo sol-gel (LI,2001). DAZA(2017) observou no processo de síntese de óxido de cério dopado com gadolínio e codopado com samário ($Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$, $x= 0,0; 0,01; 0,03$ e $0,05$), que o processo Pechini de síntese proporcionou melhores resultados (maior área superficial, menor tamanho de partícula, maior densificação e melhor condutividade), quando comparado com amostras de mesma composição sintetizadas por método de precipitação controlada.

O sucesso na obtenção de materiais por diferentes processos indica a necessidade de se avaliar qual procedimento mais adequado para cada composição. Os dois processos avaliados nesta pesquisa são o método Pechini e o procedimento sólido alternativo proposto por LIU (2017), e observar seus efeitos em procedimentos de caracterização e avaliação de propriedades morfológicas e resposta elétrica dos eletrólitos.

2.4.1. MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

Pesquisas datadas do início de século 19 buscaram alternativas para processamento de materiais cerâmicos, deixando de lado o preparo através de conformação e fusão do material, para alternativas de processo em menor temperatura (DIMITRIEV,2008). Processos como sol-gel buscam a manipulação de elementos químicos para obtenção de material cerâmico, através do controle de superfície e interface do material, produzindo estrutura sólida controlada e homogênea (HENCH,1990). A técnica trabalha com a preparo de suspensão coloidal (sol), e formação de estrutura rígida coloidal (gel), ou cadeias poliméricas, através do uso de precursores como sais inorgânicos ou alcóxidos dispersos em solventes orgânicos (PIERRE,1998), e consegue bons resultados de sinterização em temperaturas menores do que técnicas que trabalham com sólido (TAROCO,2011).

O método Pechini (1967) é uma abordagem alterativa do sol-gel que faz uso de estruturas poliméricas para preparo de óxidos cerâmicos. No procedimento de síntese, cátions mistos são utilizados para obtenção de materiais com composições e características desejadas, para aplicações diversas, como materiais piezelétricos, capacitores e eletrólitos sólidos. EROR (1986) apresentou o sucesso do uso da técnica para obtenção de mais de uma centena de diferentes óxidos através do processo Pechini, e assim observar diversas características na obtenção de óxidos pelo processo:

- Homogeneidade na dopagem de óxidos
- Possibilidade de preparo de compostos complexos
- Temperatura de síntese menor que 800°C
- Uniformidade no tamanho do cristalito de óxidos
- Grande perda de massa
- Processo de calcinação exotérmico

- Ocorrência de pós aglomerados após calcinação

O processo (Figura 3) se desenvolve a partir da formação de quelatos através da mistura de um ácido hidroxicarboxílico (agente quelante) e cátions metálicos. O quelante então passa por processo de esterificação (formação de éster) através da reação com álcool polihidroxido, para obtenção de uma resina polimérica formada por poliéster (LEE,2003). A resina polimérica é responsável por fazer o arranjo dos cátions metálicos ao longo de sua estrutura, proporcionando uma homogênea distribuição destes.

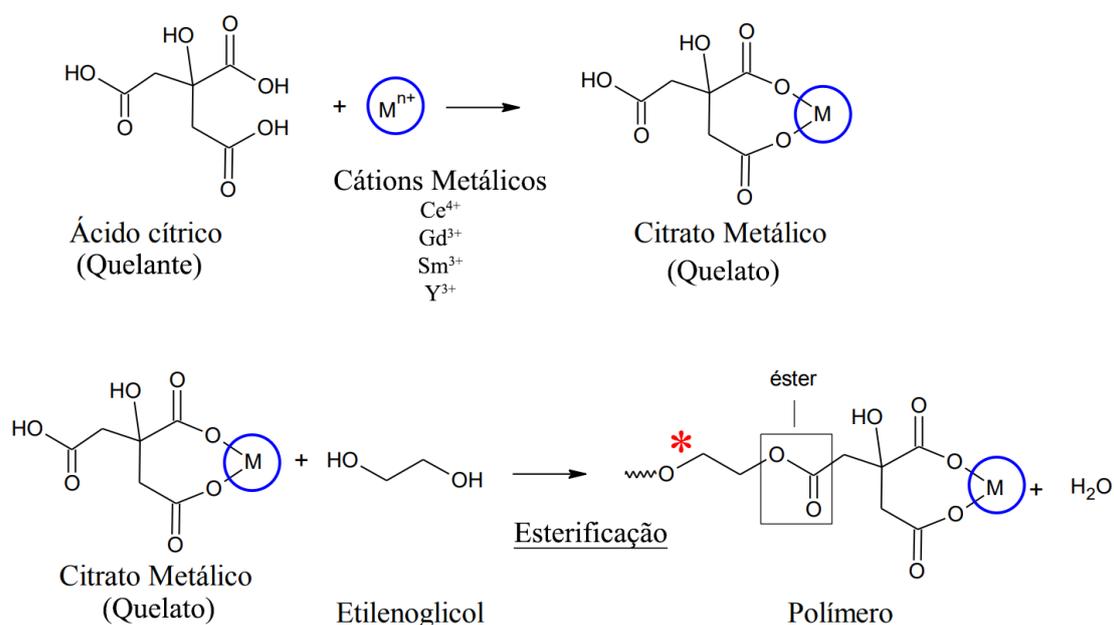


Figura 3: Reações no processo Pechini (OLIVEIRA, 2013) ADAPTADO

A concentração do agente quelante será responsável pela definição da complexidade dos quelatos. Estruturas mais complexas favorecem a melhor distribuição dos cátions posteriormente após a esterificação (OLIVEIRA,2013). Na Figura 3, Ácido Cítrico e Etilenoglicol são utilizados como quelante e álcool polihidroxido respectivamente. Ao fim do processo de esterificação, as estruturas poliméricas (poliéster) ficam conectadas através do átomo de oxigênio (destacado na figura), formando um complexo polimérico, ou matriz polimérica, que resulta posteriormente em uma resina viscosa.

Após obtenção do polímero, este é então aquecido para que haja a eliminação de solventes que possam ter sido utilizadas, como por exemplo para adição dos cátions metálicos, resultando finalmente em resina viscosa. Em processo de tratamento térmico, ocorre a carbonização da resina polimérica, resultando na

expansão volumétrica, gerando estrutura esponjosa de grande desagregação. Um novo tratamento térmico é então realizado para eliminação dos resíduos orgânicos da resina polimérica, restando o óxido misto.

Há, entretanto, algumas limitações quando ao controle do material final obtido no processo Pechini. Enquanto o processo sol-gel utiliza a suspensão de partículas em estrutura gel, o método Pechini realiza a suspensão de cátions em matriz polimérica. Enquanto há a eliminação da resina polimérica, torna-se difícil o controle do formato e tamanho de aglomerados de partículas. Neste ponto, importante responsável pela característica do material obtido feito pela técnica Pechini é a morfologia da resina polimérica intermediária. O preparo de pó menos aglomerado não pode ser alcançado através de resina polimérica densa e rígida. A estrutura observada após primeira secagem (*puff*), indica a capacidade da matriz polimérica de desagregação, e assim evitar a formação de aglomerados de cristalitos (LESSING,1989).

Ácido Cítrico e Etilenoglicol são utilizados tanto por suas características, quando pelo seu baixo custo, facilitando processo. O ácido cítrico apresenta três grupos carboxilas que proporcionam a ligação de cátions metálicos para formação do quelatos, enquanto o etilenoglicol apresenta duas hidroxilas. Quantidade destes grupos orgânicos favorece a formação de quelatos e repetidos processos de esterificação, formando matriz polimérica complexa, favorecendo a distribuição dos cátions metálicos. A ordem de preparo da matriz polimérica, assim como a razão entre ambos os elementos, são questões a serem observadas para a síntese de materiais com menor quantidade de aglomerados (TAI,1992).

2.4.2. DOPAGEM POR MATERIAIS SÓLIDOS

Procedimento de síntese amplamente utilizado a partir do período da segunda guerra mundial, o processo de preparo de pós por estado sólido se beneficiava de sua simplicidade e fácil preparo de material em escala industrial. O processo ocorre pela mistura de óxidos ou carbonatos sólidos através da moagem mecânica destes materiais. A distribuição homogênea dos diferentes óxidos ou carbonatos se dá pelo extenso período do procedimento de moagem. Entretanto, tal procedimento proporciona a introdução de contaminantes provenientes de materiais abrasivos utilizados no processo. O processo de incorporação e mistura dos materiais homogeneamente distribuídos se dá por difusão controlada. Entretanto, para que tal

procedimento de difusão ocorra se fazem necessários prologados períodos de calcinação, a altas temperaturas, podendo ser necessário o controle da atmosfera. Com isso, o preparo através de procedimento sólido favorece o crescimento do cristalito do material preparado (DIMESSO,2018). RIESS (1981) propõe que o procedimento de dopagem sólida, sendo este feito por mistura líquida ou através de moagem em conjunto dos materiais, é responsável por proporcionar um contorno de grão rico em dopante.

LIU (2017) propõe um procedimento de preparo sólido modificado, para preparo de óxido baseado em cério com introdução de dopantes secundários na superfície da estrutura. A proposta consiste na adição dos dopantes praseodímio e neodímio em material previamente preparado de óxido de cério dopado com gadolínio. Tal procedimento se dá através da diluição de precursores (nitratos) de praseodímio e neodímio em água deionizada, e dispersão do óxido nesta mesma solução. Através da agitação constante e secagem do líquido, o material obtido é resultado da distribuição homogênea do óxido e dos dopantes secundários. É então feita a calcinação e moagem, para obtenção do pó de óxido baseado em cério.

Sua abordagem de dopagem busca agir através da difusão dos dopantes secundários a partir da superfície das partículas do óxido base. Assim, o efeito da dopagem dos cátions Pr^{3+} e Sm^{3+} se concentra na superfície da estrutura do óxido de cério, proporcionando a diminuição da resistividade do contorno de grão. Além de proporcionar uma abordagem de dopagem localizada, a proposta de LIU apresenta uma alternativa para dopagem extra de material previamente sintetizado.

2.5. SINTERIZAÇÃO

Parte crítica do processo de conformação de um corpo de prova através de metalurgia do pó é a sinterização. Nesta, são definidas as principais propriedades do material, como resistência mecânica, dimensões, condutividade e densificação. O procedimento de aquecimento proporciona o processo de difusão de material sólido entre as partículas compactadas. Tal difusão proporciona os processos de alteração e diminuição no tamanho de poros, assim como o crescimento dos grãos (COBLE,1961). O desenvolvimento de tais processos, e a velocidade com o qual estes ocorrerão fica a cargo do procedimento controlado da sinterização, como

controle de temperatura e do tempo de sinterização (HAUSNER,1973) (ERTUĞ,2013).

Procedimentos como moagem e compactação, que normalmente buscam homogeneidade e densificação do material, terão seu principal objetivo adquirido durante a sinterização. A sinterização nada mais é do que o fortalecimento da ligação entre partículas adjacentes, resultado de um transporte de material, como por difusão na fase sólida, acompanhado de uma redução da quantidade e volume dos poros, que resulta em uma diminuição do volume da peça sinterizada. As variáveis que determinam os processos durante a sinterização são: Temperatura, tempo e atmosfera do processo, que podem ser controladas com o intuito de adequar o material sinterizado as condições requeridas (FANG,2010) (LÓH,2016).

O processo de difusão e ligação entre as partículas é acelerado através do aquecimento. O deslocamento de material forma um pescoço entre as partículas, dando a essas uma estrutura mais firme, que vai se desenvolvendo com o passar do tempo. A porosidade interna começa a tomar forma, definido pelos espaços entre os grãos ligados, ou poros intercomunicantes, uma vez que estes estejam conectados. A continua aplicação da temperatura desenvolve o processo onde a ligação entre as partículas começa a preencher os vazios, descontinuando as ligações entre os poros. Esta etapa é crítica para diferentes materiais, uma vez que peças, como por exemplo peças auto lubrificantes, buscam a continuação e o controle destas porosidades. A crescente adesão entra as partículas diminui os espaços vazios, proporcionando a densificação do material. Ao final do processo ocorre o arredondamento e contração dos poros não eliminados, e por fim o crescimento dos grãos.

O procedimento de sinterização é classicamente definido em três etapas: Inicial, intermediário e final. Alguns autores definem uma etapa anterior a etapa inicial, que seria a simples adesão por contato das partículas (DA SILVA,1998).

Estágio Inicial: Caracterizado pelo pequeno rearranjo das partículas, e início da formação do pescoço entre duas partículas, através da difusão superficial dos pontos de contato. Há o crescente alargamento desta região. Nesta etapa, as porosidades se encontram interconectadas, e não há ainda uma densificação do material

Estágio Intermediário: Estágio de maior importância durante a sinterização pois definirá as propriedades do material. Durante esta etapa, há o fechamento dos canais entre poros interconectados e ocorre uma difusão por volume entre as partículas,

facilitado pela junção dos poros e dos contornos de grão, desenvolvendo ainda mais os pescoços formados durante o estágio inicial e a difusão de massa, que acarreta na densificação e retração do material. É verificado o começo da definição do contorno de grão e seu crescimento.

Estágio Final: Tem início quando a conectividade entre os poros se torna nula, ou seja, porosidade fechada. Ocorre a última eliminação de poros através de transferência de vazios através dos contornos de grão. Dentre os poros que ainda permanecem no material, estes ficam isolados e aprisionados, adquirindo um formato arredondado. Por fim, ocorre o crescimento dos grãos, mas sem que ocorra uma significativa densificação.

No âmbito da avaliação da sinterização, dois processos, que ocorrem juntos, podem ser observados: A densificação e o crescimento do grão. O crescimento de grão proporciona um engrossamento dos grãos e de seus contornos, o que dificulta a densificação, que seria a melhor acomodação das partículas (WANG,2006). A densificação é um processo que se acelera no final do estágio inicial da sinterização, influenciando principalmente na diminuição da porosidade, e pode ser controlado pela temperatura. Já o crescimento do tamanho do grão acontece mais na etapa final do processo (SOMIYA,2013)

Durante aquecimento controlado, pode ser feita a manutenção temporária a uma determinada temperatura. Este procedimento tem como objetivo a evaporação de orgânicos, gases, cinzas ou umidade. A manutenção nesta fase possibilita que esta eliminação de gases seja feita completamente, caso não tenha sido realizada anteriormente. Caso seja feito um rápido aquecimento, a superfície da amostra pode acabar iniciando o processo de sinterização antes mesmo da total eliminação desses gases, resultando em um aprisionamento destes no material, podendo acarretar em expansões volumétricas indesejadas.

Uma segunda etapa pode ser utilizada para que haja uma homogeneização dos componentes da amostra. Tem se então o aquecimento a uma taxa definida, até o ponto onde há a manutenção da temperatura por um período de tempo. Nesta etapa que ocorrerá a densificação e no fim o crescimento dos grãos. Após este período, há o resfriamento da amostra até a temperatura ambiente, podendo haver uma manutenção de temperatura em algum momento, para que haja a liberação de stress interno da amostra.

Para melhores propriedades mecânicas, busca-se material com menores dimensões de grão, que favorece características homogêneas. Para tal, rápido aquecimento e pouco tempo de manutenção a temperatura de sinterização podem ser preferíveis (ZHAN,2003). Entretanto, CHEN(1996) observou em sua pesquisa que a faixa de aquecimento de suas amostras ZrO_2 3% Y_2O_3 apresentava pouco efeito de densificação e crescimento de grão, quanto a variação da taxa de aquecimento entre $2^\circ C/min$ até $200^\circ C/min$. Destacou ainda que, para o aquecimento mais rápido, havia uma ligeira perda na densificação, causada pela densificação acelerada da parte externa da amostra (crescimento de grãos), que limitava a densificação da parte interna.

Para sinterização regular, onde ocorre o aquecimento até uma determinada temperatura, na qual a amostra é mantida por um período de tempo, até o momento do resfriamento, observa-se o crescimento do grão diretamente relacionado a temperatura ou tempo de sinterização. O procedimento de sinterização em duas etapas, com primeiro patamar a temperatura elevada, seguido de resfriamento e longa manutenção em temperatura reduzida visa evitar tal complicação. Proposta apresentada por CHEN (2000), a redução da temperatura é responsável por frear o procedimento de crescimento dos grãos, enquanto mantém temperatura suficiente para manutenção da etapa de densificação. Em tal procedimento, obtém-se uma alta densificação (>75%) em tempo reduzido durante a manutenção da alta temperatura, seguido de longo procedimento de densificação a temperatura reduzida, sem que ocorra crescimento de grão (WANG,2006).

Há também pesquisas que obtiveram êxito em sinterizações em duas etapas com patamares de temperaturas crescentes, também aproveitando diferentes mecanismos de sinterização para densificação (TARTAJ,2009).

2.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Difração de Raios-X (DRX) é uma ferramenta para investigar a estrutura cristalina de um material. Trata-se de uma técnica não destrutiva onde a difração do Raio-X emitido por uma fonte é captada por um sensor. O resultado da avaliação possibilita obter informações como a estrutura cristalina presente no material, análise quantitativa de presença de fases, e obtenção de tamanho dos cristalitos.

Bragg apresentou a relação formada pelo comprimento de onda emitido pelo equipamento (λ), o ângulo da radiação incidente (θ), e a distância interplanar (d), apresentado na equação chamada de Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d * \text{sen}(\theta) \quad (05)$$

Em estruturas cúbicas, como a estrutura fluorita, o espaçamento entre os planos cristalográficos presentes na célula unitária é dado por pela equação (06) (CALLISTER, 2008)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)}{a^2} \quad (06)$$

Onde:

a parâmetro de rede (Å) da célula unitária
h, k, l Índices de Miller

Os Índices de Miller caracterizam os planos cristalográficos em uma célula unitária. A identificação destes planos possibilita caracterizar um material, quando este é desconhecido, uma vez que a o padrão obtido no DRX é característico de um material. Para materiais sintetizados, possibilita observar a obtenção da estrutura desejadas. Também é possível, através da equação (06), obter o parâmetro de rede da célula unitária, possibilitando a obtenção de seu volume, necessário para o cálculo da densidade teórica.

Com as equações (05) e (06), é possível obter matematicamente os índices de Miller dos planos cristalográficos obtidos através do DRX. A equação (07) apresenta a relação entre o ângulo dos picos e os índices de Miller, possibilitando assim a caracterização dos planos observados:

$$(\sin \theta)^2 = \frac{n^2 * \lambda^2}{4 * a^2} * (h^2 + k^2 + l^2) \quad (07)$$

A posição dos picos observados no DRX é regida pela lei de Bragg, já intensidade dos picos indica quantitativamente a presença de cada um dos planos cristalinos, que depende não apenas das características do material avaliado, mas também do equipamento e do preparo da amostra para avaliação. Por fim, a largura do pico a meia altura está diretamente relacionada ao tamanho médio do cristalito de materiais policristalinos. Cristalitos são as menores porção de material formado por

um único cristal. O cálculo do tamanho médio do cristalito através dos resultados de DRX se dá por meio da equação de Scherrer (08) (MONSHI,2012):

$$C = \frac{K*\lambda}{\beta*\cos\theta} \quad (08)$$

Onde:

K	Constante de Scherrer
λ	Comprimento de onda da radiação (Å)
β	Largura à meia altura do pico (rad)
θ	Ângulo do pico observado (rad)

A Constante de Scherrer é adimensional, e seu valor leva em conta fatores como o formato dos cristalitos. Valores comumente utilizados para casos gerais estão entre 0,89 e 0,94 (IDA,2015).

Ainda é possível, utilizando os resultados do DRX, realizar o Refinamento de Rietveld. Através desta técnica, é possível simular uma estrutura cristalina utilizando os dados obtidos e uma estrutura de referência, para assim obter uma simulação adequada da estrutura, possibilitando a obtenção de parâmetros da estrutura cristalina, como parâmetro de rede. Também através do refinamento é possível obter a análise qualitativa da presença de fases em um material. O refinamento de Rietveld é feito através do software MAUD (LUTTEROTTI,2004).

Equipamentos DRX que utilizam radiação Cu K α ($\lambda = 0,154$ nm), por sua alta intensidade, na verdade apresenta raios com dois comprimentos de onda distintos, K α -1 e K α -2, próximos um do outro. Assim, para as avaliações de DRX, é possível observar, em ângulos maiores, a formação de duplas de picos próximos uns dos outros, resultado da avaliação de ambos os comprimentos de onda. Para ângulos 2θ menores, apresenta-se o efeito dos distintos comprimentos de onda na forma de uma pequena protuberância (ombro, na tradução do termo utilizado em inglês) nos picos observados (CULLITY,2001).

2.7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A espectroscopia de impedância avalia a resposta de uma amostra a estímulos elétricos, através da impedância exibida da amostra em questão. As barreiras de condutividade de íons de oxigênio podem ser representadas por efeitos análogos a componentes passíveis em circuito eletrônico. As impedâncias podem ainda ser caracterizadas por sua natureza, possibilitando a identificação dos mecanismos existentes para a limitação de condutividade de íons (RANDVIIR,2013).

Através da aplicação de uma tensão senoidal com frequência variável, é possível observar e caracterizar as diferentes contribuições para a impedância de uma amostra. A equação (09) a seguir apresenta a variação da impedância em função da frequência.

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_m \cos(\omega t)}{I_m \cos(\omega t + \theta)} \quad (09)$$

Onde:

$Z(\omega)$ Impedância avaliada em função da frequência (Ω)

V Tensão aplicada (V)

I Corrente observada (A)

ω Frequência angular ($\omega = 2\pi f$)

θ Diferença de fase entre tensão (V) e corrente (I)

A relação apresenta estrutura similar àquela observada na lei de Ohm. Entretanto, a impedância, apesar de também ser apresentada com por $\text{Ohm}(\Omega)$, apresenta mais informações que aquela observada na resistência. A impedância observa não apenas a razão entre tensão e corrente, mas também incorpora a diferença entre fases destas (θ). A razão entre tensão senoidal aplicada e corrente avaliada podem ser representadas por componentes real e imaginário, representados nas equações seguintes

$$Z^* = \text{Re} [Z^*] + j\text{Im}[Z^*] \quad (10)$$

$$\text{Re} [Z^*] = Z' = |Z^*| \cos \theta \quad (11)$$

$$\text{Im}[Z^*] = Z'' = |Z^*| \sin \theta \quad (12)$$

A impedância complexa pode então ser representada através de vetor em plano complexo, com magnitude $|Z|$ com ângulo θ .

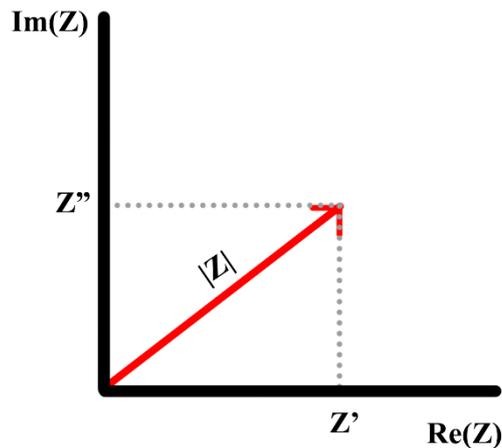


Figura 4: Representação vetorial da impedância complexa

A medição realizada através da corrente alternada incorpora os efeitos da variação da frequência. Assim, impedâncias complexas como a apresentada na Figura 4 podem ser mensuradas através de uma faixa de frequência determinada, traçando um espectro de impedância em diferentes condições de avaliação, como por exemplo, diferentes temperaturas (KIDNER,2008).

Impedâncias complexas apresentam não só efeitos resistivos, mas também efeitos capacitivos e indutivos da amostra avaliada. Em amostras de eletrólitos, as principais respostas apresentadas são resistivas e capacitivas. O gráfico de Nyquist (Figura 5) apresenta a resposta da impedância elétrica em gráfico com eixo de impedância imaginário negativo, representando capacitância, pelo eixo de impedância real, resistência (SCULLY,1993) Um ponto negativo do uso do gráfico de Nyquist para avaliar as diferentes contribuições de impedância ocorre quando alguma das contribuições se apresenta com valor muito menor do que outras contribuições, podendo a menor impedância ser absorvida por representações maiores, impossibilitando sua definição.

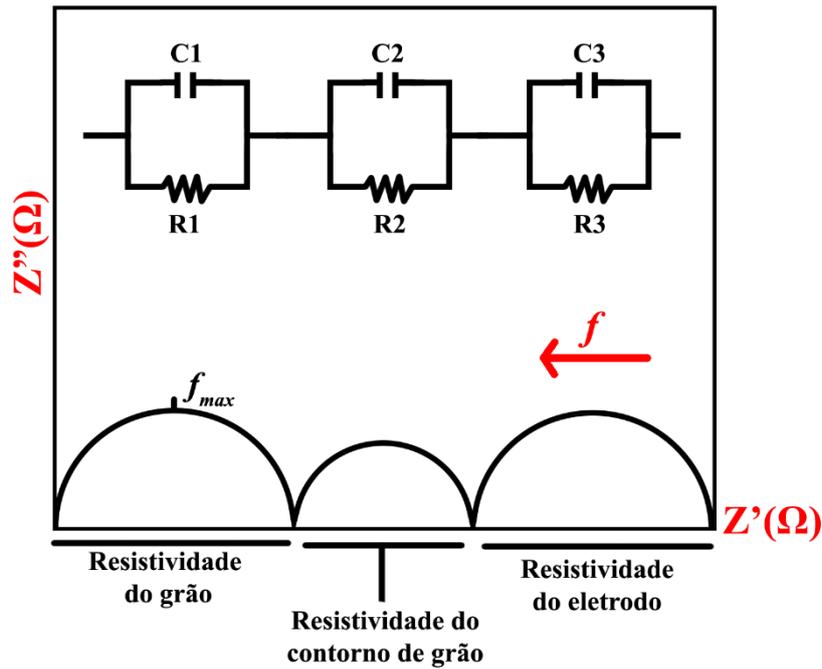


Figura 5: Representação do Gráfico de Nyquist

A resposta elétrica de capacitores e resistores pode ser representado pelas impedâncias:

$$\text{Resistor: } Z' = R$$

$$\text{Capacitor: } Z'' = \frac{1}{j\omega C}$$

Onde:

R Resistência (Ω)

C Capacitância (F)

O gráfico apresenta a impedância através de semicírculos que representam as respostas resistivas e capacitivas das amostras, para a faixa de frequência avaliada, com valores crescentes de frequência do lado direito para o lado esquerdo. O diâmetro do semicírculo sobre o eixo real (Z') representa a resposta resistiva da amostra. Já através da identificação da frequência registrada no topo de cada arco (f_{max}), é possível identificar a capacitância de cada semicírculo.

A plotagem do gráfico através dos eixos Z' por Z'' , com a variação da frequência, permite separar as diferentes respostas ao estímulo elétrico da amostra policristalina. Impedância de grão, contorno de grão e eletrodo são apresentados no gráfico de Nyquist. Através da observação da frequência no ponto máximo de cada semicírculo, e da impedância real naquele ponto, é possível obter o valor da

capacitância. Através do produto do tempo de relaxação ($\tau = RC$) e frequência de relaxação ($\omega_{max} = 2\pi f_{max}$):

$$\omega_{max}\tau = 1 \quad (13)$$

$$2\pi f_{max}RC = 1 \quad (14)$$

$$C = \frac{1}{2\pi f_{max}R} \quad (15)$$

Através da identificação da capacitância de cada um dos semicírculos, é possível realizar a distinção das fontes de cada impedância. IRVINE (1990) apresenta as possíveis interpretações para dados valores de capacitância, apresentado de maneira resumida na Tabela 1:

Tabela 1: Valores de Capacitância característicos para diferentes fenômenos resistivos de eletrólitos sólidos (IRVINE 1990)

Capacitância (F)	Fenômeno responsável pela impedância
10^{-12}	Grão
$10^{-11} - 10^{-8}$	Contorno de Grão
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interface Amostra/Eletrodo

Outros fenômenos que podem apresentar respostas durante a espectroscopia de impedância através de semicírculos são: Propriedades da superfície da amostra, quando a superfície do material apresenta propriedades diferentes de seu interior, formações de segunda fase e efeitos ferromagnéticos, por exemplo. Para amostras de eletrólitos, são observadas reações características apenas daqueles fenômenos apresentados na Tabela 1. O semicírculo observado no gráfico de Nyquist referente ao fenômeno de impedância formado entre amostra e eletrodo não são utilizados para definição da resistência total da amostra, por se tratar de impedância correspondente a montagem da avaliação, e não uma característica da amostra.

A propriedade que possibilita a completa distinção entre as contribuições da impedância é a constante do tempo (RC). Quando a diferença entre o resultado do produto da Resistividade e Capacitância de dois semicírculos é aproximadamente menor que duas ordens de grandeza, torna-se complexa a definição das contribuições separadas de tais fenômenos (KIDNER,2008) (PATAKANGAS,2014).

Propriedades morfológicas das amostras avaliadas apresentam também efeitos em sua resposta elétrica. KOSACKI (1998) observou o aumento da

resistividade total de sua amostra de zircônia estabilizada com ítrio, através da variação do tamanho dos grãos avaliados. As propriedades relacionadas ao grão se mantiveram equivalentes, enquanto que, com a diminuição do tamanho de grão, e conseqüentemente aumento do número de contornos de grãos, estes desenvolveram uma crescente impedância. No preparo de filmes finos, a mesma pesquisa observou uma combinação de arcos de impedância de grão e contorno de grão, gerando semicírculo característico de impedância total.

Através da avaliação da impedância, os resultados da espectroscopia de impedância possibilitam a identificação de outras propriedades complexas, como a admitância

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + jY'' \quad (16)$$

Onde:

Y^* Admitância Complexa

Y' Condutância

Y'' Susceptância

A parte real da Admitância complexa, a Condutância [Ω^{-1}], se relaciona diretamente a capacidade de condutividade iônica da amostra.

$$\sigma = \frac{l}{A} Y' \quad (17)$$

Onde:

l Espessura da amostra avaliada (cm)

A Área circular da amostra avaliada (cm²)

O cálculo efetuado para obtenção da propriedade condutividade [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$], permite a comparação dos resultados de impedância, e conseqüentemente condutividade, entre amostras de diferentes dimensões.

Condutividade de íons de oxigênio está diretamente ligada ao mecanismo de difusão das vacâncias de oxigênio (ETSHELL,1970).) A teoria de condutividade iônica de óxidos com estrutura fluorita apresenta um modelo de condutividade iônica através da difusão de íons de oxigênio na estrutura fluorita, onde é visto como processo termicamente acelerado, com característica energia de ativação (KILNER,1982).

$$\sigma T = \sigma_0 e^{\left(\frac{-E_a}{KT}\right)} \quad (18)$$

Onde:

σ	Condutividade iônica ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
T	Temperatura Absoluta (K)
σ_0	Constante pré-exponencial
E α	Energia de Ativação (eV)
K	Constante de Boltzman (J/K)

A energia de ativação (E α) é representada por:

$$E\alpha = \Delta Hm + \Delta Ha \quad (19)$$

Onde:

ΔHm Entalpia de Migração de Íons de Oxigênio

ΔHa Entalpia de Defeitos Associados

A entalpia de Migração de Íons de Oxigênio (ΔHm) está associada ao material óxido, do cátion anfitrião, e não é alterado pelas propriedades dos dopantes (FUDA,1984). Já a Entalpia de Defeitos Associados (ΔHa) está diretamente ligada ao dopante e sua concentração, dependente principalmente do raio iônico do dopante, apresentando melhores resultados para cátions de elementos com raio iônico próximo ao cério, como gadolínio, samário e ítrio (BUTLER,1983). Para obtenção de dopantes que possibilitem a menor energia de ativação do óxido de cério, é preferível aqueles que forneçam menores valores de ΔHa , para proporcionar a operação dos eletrólitos em temperaturas intermediárias e otimizar a concentração de vacâncias de oxigênio Para KIM(1989), os melhores resultados aparecem em compostos aqueles onde a diferença entre o raio iônico do dopante e ao raio crítico ($r_c = 1,038\text{Å}$)(KILNER,1982) era mínima, e não a diferença entre raio iônico do cério e do dopante.

2.8. DENSIDADE APARENTE, TEÓRICA E RELATIVA

Para eletrólitos, defeitos tais como porosidade criam uma barreira resistiva para a condutividade de íons, além de proporcionar a mistura de gases durante o funcionamento da célula a combustível (TANWAR,2016). Na metalurgia do pó, através do controle do tamanho de partículas e procedimento de conformação, busca-se a obtenção de material denso e pouco poroso.

A densidade de um material é calculada a partir da razão entre sua massa e seu volume. Para amostras uniformes e com geometria simples, como cubos e cilindros, é possível realizar o cálculo de seu volume através da medição de algum (ou algumas) de suas dimensões, e sua massa sendo medida através de uma balança. Entretanto, para materiais de geometria complexa, ou que apresentem porosidade, tal procedimento é ineficaz. Em seus estudos e desafios, Arquimedes obteve sucesso ao perceber que seria possível a identificação de um volume irregular qualquer através da imersão deste corpo em água. O volume de água deslocado após a submersão de uma amostra na mesma, será o mesmo volume da amostra em questão. Derivado da sua investigação, foi possível então obter não só o volume, mas a própria densidade do material submerso, através da relação do material com a água, resultando na força de empuxo no objeto. Assim, fez-se possível a obtenção da densidade de materiais irregulares, como amostras porosas obtidas através de conformação (MAZALI,2010). Por consistir na medição apenas de pesos, a técnica torna-se uma opção mais acessível do que procedimentos mais avançados, como através do uso da absorciometria bifotônica de raio X, análise microscópica de seções transversais ou escaneamento de Raio-X (SPIERINGS,2011), apresentando melhores resultados principalmente para a avaliação de amostras ocas (KEENAN,1997).

Para o cálculo da densidade teórica considera-se o peso molar do elemento, e o volume da célula unitária. Esta densidade considera os valores de parâmetros de rede obtidos da amostra, para indicar, em teoria, qual seria o tamanho exato da célula unitária. A razão do peso molar do composto preparado, com a dimensão da célula unitária cúbica, possibilita o cálculo de um valor de densidade ideal para determinado composto.

Apesar de haver a preocupação nos procedimentos de síntese e conformação dos pós para obtenção de pó denso, defeitos microestruturais, como vacâncias e

substituições intersticiais, ou defeitos macroestruturais, como formação de vazios e deformações por excesso de carga, impossibilitam a obtenção de material com densidade igual a densidade teórica (ideal). A densidade relativa, que é a razão entre a densidade aparente (real) e a densidade teórica (ideal), é um indicador da eficiência do processo utilizado para obtenção de corpo de prova denso.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. ROTEIRO DE PROCESSOS

A Figura 6 e a Figura 7 apresentam os roteiros de procedimentos para preparo das composições e avaliações realizadas através de amostras colhidas durante os procedimentos. A figura 6 apresenta o processo de dopagem pelo método Pechini e as metodologias de caracterização dos produtos obtidos (pó e amostra sinterizada)

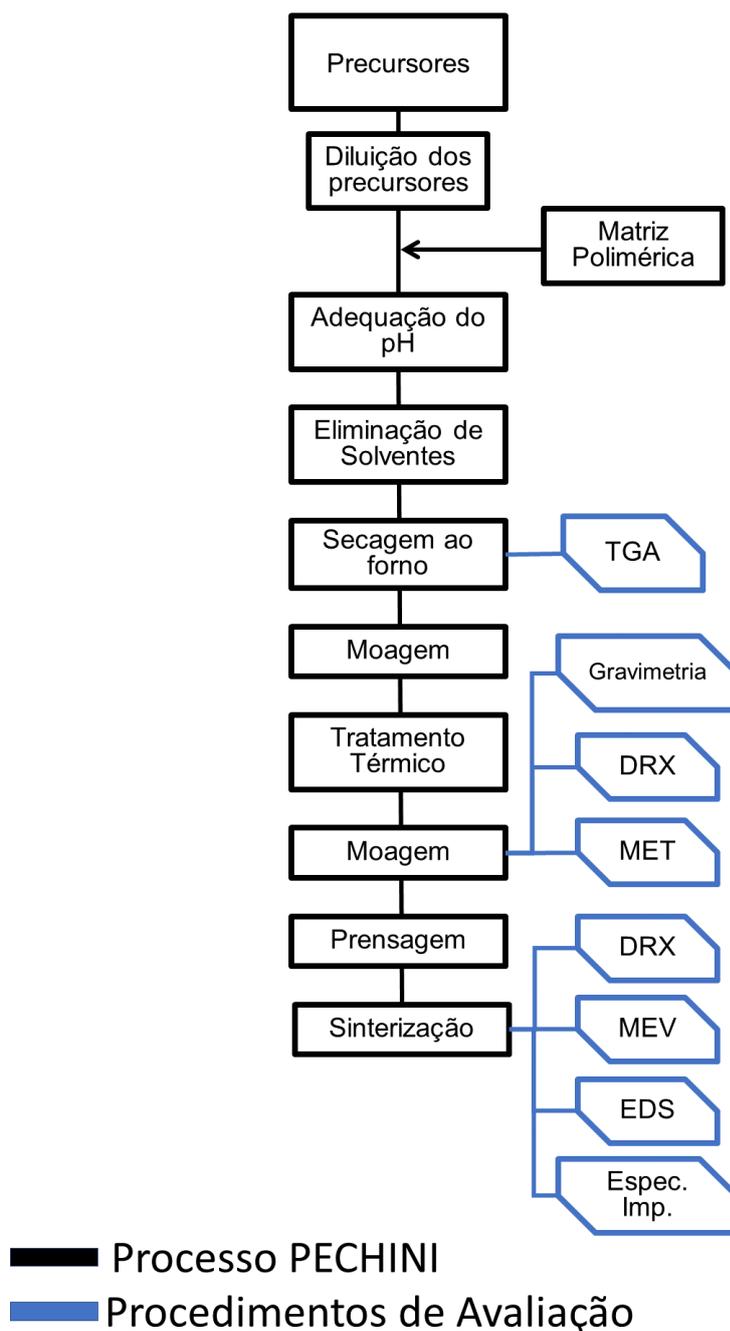


Figura 6: Procedimento de preparo das amostras de dopagem Pechini

A figura 7 apresenta o método Pechini de preparação do óxido base, seguido do procedimento de dopagem por procedimento sólido, assim como as metodologias de caracterização.

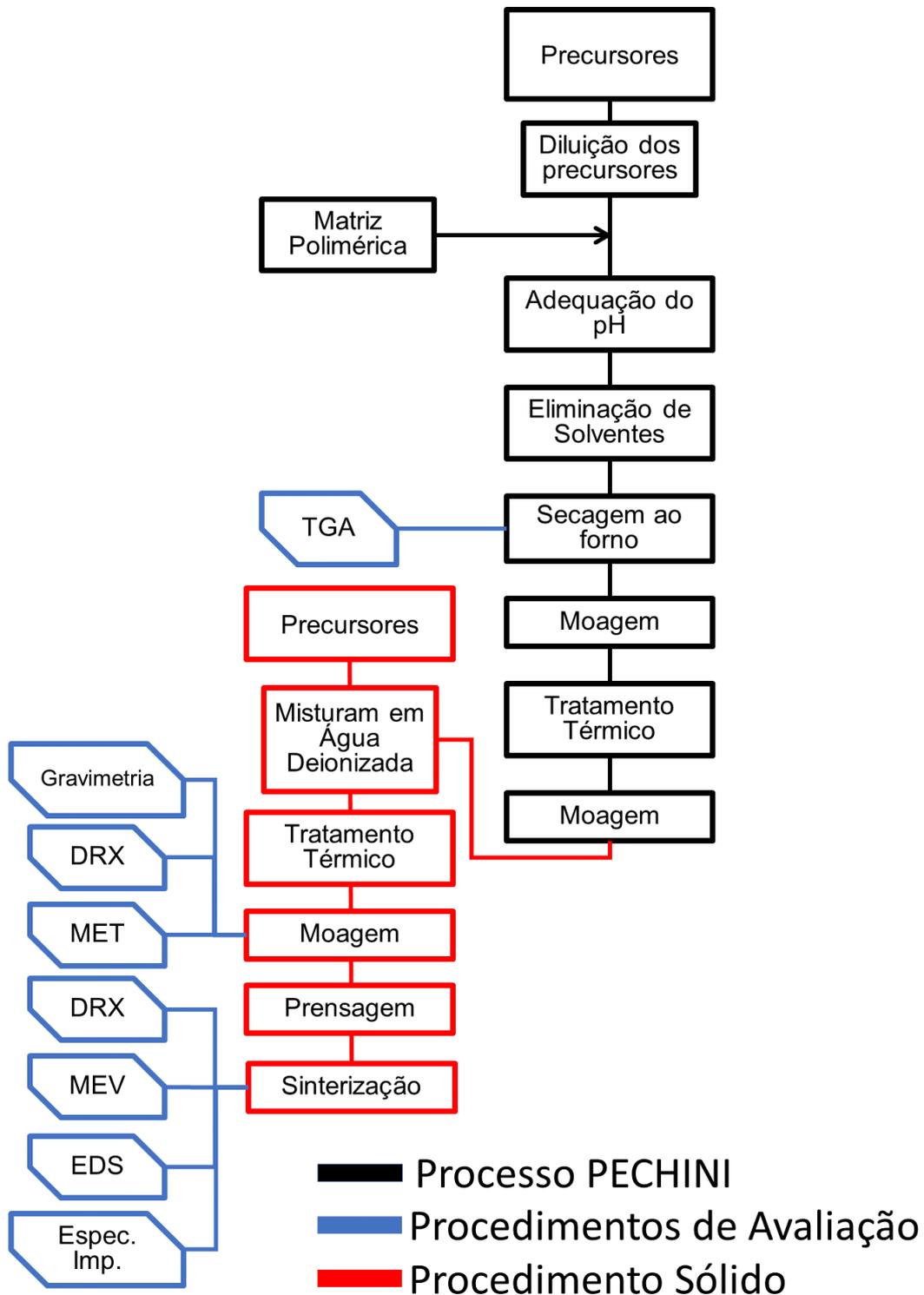


Figura 7: Procedimento de preparo das amostras de dopagem sólida

3.2. MATERIAIS

Para a síntese dos materiais, e também para os procedimentos de dopagens abordados nesta pesquisa, foram usados os seguintes precursores e produtos químicos:

Precursores

- Nitrato de Cério (III) hexahidratado (pureza 99,5%) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Alfa Aesar
- Nitrato de Gadolínio hidratado (pureza 99,9%) ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) $x \sim 6$, Alfa Aesar
- Nitrato de Samário hexahidratado (pureza 99,9%) ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Alfa Aesar.
- Carbonato de terras raras $\text{Re}_2(\text{CO}_3)_3$, onde $\text{Re} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Ho}$ - Nuclemon.

Demais produtos químicos

- Hidróxido de Amônio P.A. (NH_4OH) – Synth
- Ácido Cítrico Anidro P.A. ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) – Synth
- Etilenoglicol P.A. ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) - Synth

O precursor de Terras Raras utilizado é um composto de carbonato de Terras Raras. A caracterização deste carbonato (HWANG,2006), após tratamento térmico, indicou a presença de diferentes elementos de Terras Raras, principalmente de elementos trivalentes. A Tabela 2 apresenta um resumo dos principais elementos presentes no concentrado de Terras Raras.

Tabela 2: Principais compostos do concentrado de Terras Raras (HWANG,2006)

Composto Químico	Quantidade (%massa)
Y_2O_3	75,88
Dy_2O_3	12,10
Er_2O_3	4,04
Ho_2O_3	1,94
Tb_4O_7	1,32
Yb_2O_3	0,97

Além dos principais elementos de Terras Raras observados neste material, foram detectadas impurezas em quantidades ligeiramente acima de 2%. O interesse pelo uso do material composto de Terras Raras na confecção de eletrólitos sólidos ocorre pela característica química de seus elementos, principalmente lantanídeos

trivalentes, que são elementos com potencial de utilização para dopagem em óxido de cério. Apesar de não serem elementos químicos necessariamente escassos, as Terras Raras apresentam similaridade químicas em seu estado natural (minério) de tal forma que o processo de separação destes elementos para obtenção de terras raras individualizadas com alto grau de pureza é um procedimento complexo e oneroso. Assim, além de apresentar em sua composição diversos elementos com potencial de dopagem, o uso de um composto de Terras Raras proporciona uma significativa diminuição nos custos de preparo ao se fazer uso de material com pouco beneficiamento. A possibilidade de uma alternativa de dopagem com materiais não tão puros, que proporcione o beneficiamento das propriedades, sem a haja um grande aumento de custo, apresenta-se como alternativa eficiente de dopagem.

O composto (concentrado de terras raras) apresenta uma grande quantidade de ítrio na sua composição, superior a 75%. Por esse motivo, as propriedades e características do elemento químico ítrio são utilizadas para cálculos estequiométricos e avaliação química das amostras nesta pesquisa.

3.3. SÍNTESE DE ÓXIDOS

Propõem-se o uso da abordagem de LIU (2017) para dopagem extra de composições previamente definidas, com a finalidade de observar o efeito da dopagem direcionado à estrutura externa do material, previamente preparado. Por questões de comparações, para cada dopagem extra através do procedimento de dopagem sólida realizada, foi também sintetizada, utilizando as mesmas composições, amostras cuja dopagem se deu pelo processo Pechini. Assim, para cada uma das composições avaliadas, houve a caracterização de duas amostras, aquela cujo material base com dopantes primários foi sintetizado por método Pechini, e posteriormente houve a adição extra de dopantes secundários através do dopagem sólida, e outra amostra onde todas as dopagens, com dopantes primários e secundários, se deu em único processo de dopagem Pechini.

Para as amostras onde a dopagem se deu em duas etapas, primeiro de dopantes primários por Pechini, seguido dos dopantes secundários por dopagem sólida, estas foram designadas neste trabalho com a sigla DS (Dopagem Sólida). Para as amostras cuja dopagem ocorreu em processo único através do método Pechini, estas foram denominadas com a sigla PE (Pechini).

Para avaliação dos efeitos de dopagem extra (dopantes secundários) em óxido de cério preparado com dopantes primários, foi realizada a dopagem extra de concentração 1,8% mol e 5% mol de Terras Raras em óxido baseado em cério. O óxido de cério base para esta avaliação foi preparado com os dopantes primários gadolínio e samário em concentração $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_2$. Tal concentração foi apresentada por DAZA (2017), através da codopagem com samário do óxido de cério dopado com gadolínio, cuja amostra apresentou microestrutura homogênea e diminuição na segregação de dopantes, desfavorecendo a formação de nanodomínio de vacâncias de oxigênio.

Além da dopagem extra com Terras Raras, tal codopagem de samário no óxido de cério dopado com gadolínio foi também realizada utilizando as duas abordagens de dopagem mantendo-se a concentração: A codopagem foi feita através de dopagem no processo Pechini, e também foi realizada a codopagem de samário através de dopagem sólida após obtenção de óxido de cério dopado com gadolínio. O resumo das composições sintetizadas e suas nomenclaturas é apresentado na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3: Composições sintetizadas e nomenclaturas utilizadas

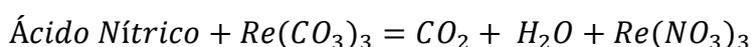
ÓXIDO INICIAL	DOPANTE	PECHINI	DOPAGEM SÓLIDA
Óxido de cério dopado com gadolínio	Samário	PE-Sm	DS-Sm
Óxido de cério dopado com gadolínio e codopado com samário	1,8% de Terras Raras	PE-1,8%	DS-1,8%
	5% de Terras Raras	PE-5%	DS-5%

3.3.1. PROCESSO PECHINI

Para obtenção das composições desejadas, sendo aquelas com dopagem apenas por dopagem Pechini, ou para obtenção do composto base para posterior dopagem sólida, os precursores de cada um dos elementos foram calculados para obtenção da estequiometria desejada. Para o composto de Terras Raras, foram utilizadas as propriedades do ítrio, por ser o elemento em maior concentração no composto, com concentração superior a 75%.

O procedimento Pechini se deu pelo preparo seguido de mistura de diferentes líquidos. Para preparo líquido dos cátions de cério, gadolínio e samário, seus precursores (nitratos) foram diluídos em solução de 25mL de água destilada e 25mL de álcool etílico.

Para as composições nas quais haveriam a dopagem por Pechini das Terras Raras, PE 1,8% e PE 5%, os precursores de Terras Raras, concentrado de carbonato de Terras Raras, foi primeiramente diluído em ácido nítrico, e posteriormente diluído em água destilada. Na reação de ácido forte com carbonato, há a formação de sal, gás carbônico e água, da seguinte forma:



Por fim, é feito o preparo do líquido referente a matriz polimérica. Houve a mistura de Ácido Cítrico e Etilenoglicol na razão 1:4 (MUÑOZ, 2013). A matriz polimérica é ligeiramente aquecida para obtenção de solução homogênea. Após a completa diluição do Ácido Cítrico em pó em Etilenoglicol líquido, o aquecimento foi interrompido, e a solução mantida em agitação por um período de 30 minutos. A mistura dos materiais responsáveis pela matriz polimérica é feita em separado, e não através da adição inicialmente do quelante, como apresentado na Figura 3, pois ao serem adicionados em conjunto, evita-se que uma das partes sofra evaporação antes que ocorra a mistura, o que poderia resultar em excesso da outra parte restante (DIMESSO,2016) Todos os líquidos então são misturados em um único Becker através de agitador magnético, em rotação de próxima a 500RPM. O processo de mistura de líquidos ocorre rapidamente, sem a formação de precipitados. É então feita a adequação do pH para o valor básico aproximado de pH=9, através de agitação constante e adição controlada de hidróxido de amônia. A variação do pH da solução de pH ácido, devido principalmente ao uso de ácido cítrico, para pH básico, com a adição de hidróxido de amônia, busca a obtenção de material mais refinado que resulte em grãos menores após a sinterização (KUMAR,1992).

Após adequação, a solução é então aquecida a aproximadamente 200°C em chapa de aquecimento, em constante agitação, para eliminação dos solventes. Qualquer aquecimento realizado em solução polimérica Pechini deve ocorrer de maneira homogênea, a fim de se evitar a carbonização ou ignição de parte do material

(TAI,1992). No primeiro momento, a solução encontra-se com aparência transparente e com tonalidade de cor amarela. Havendo a evaporação dos solventes, a solução muda de cor, inicialmente com a diminuição do tom amarelado, seguido de um novo tom amarelado mais escuro. A Figura 8 a seguir apresenta esta evolução de tonalidades.



Figura 8: Variação das características durante a secagem de líquidos do processo Pechini

Quando a amostra já apresenta uma redução maior que 70% do seu volume inicial, diferentes situações podem ser observadas através dos múltiplos preparos para as diferentes amostras deste trabalho.

Quando se é mantido o aquecimento para eliminação da maior parte dos solventes da matriz polimérica, o material concentrado que se forma ao fim do processo apresentou diferentes características, independentes de sua composição, apesar de apresentarem mesmo procedimento de preparo. Uma das situações observadas é a redução considerável da solução líquida, acompanhada do escurecimento do material. Ao fim do processo, obtém-se um pequeno volume líquido (<10% do volume inicial), com alta viscosidade, e coloração negra, apesar de aparentar característica translúcida. Outro caso observado ocorre quando o líquido não perde tanto volume, resultando em líquido espesso com aproximadamente 30% do volume inicial, mas com coloração clara e leitosa. O material não tem características gelatinosas como o material translúcido anterior, mas sim uma tonalidade opaca clara, entre amarelo e marrom. A Figura 9 apresenta ambos os casos.



Figura 9: Material obtido ao fim da secagem de líquidos do processo Pechini

Após a secagem em chapa aquecedora durante processo constante de agitação, a solução reduzida obtida é levada ao forno mufla a 300°C, por 2 horas. Neste período, ocorre a eliminação do restante dos materiais voláteis, e gases, transformando a mistura de líquido reduzido em material volumoso, frágil e esponjoso. Durante o aquecimento e eliminação de gases, o líquido ganha volume formando uma estrutura volumosa de coloração mais clara do que aquela inicial do líquido. Ao fazer a retirada da amostra do forno mufla, é possível observar que o material volumoso adquirido é extremamente frágil, onde parte deste encontra-se em coloração clara, enquanto outra parte apresenta característica de fuligem escura.

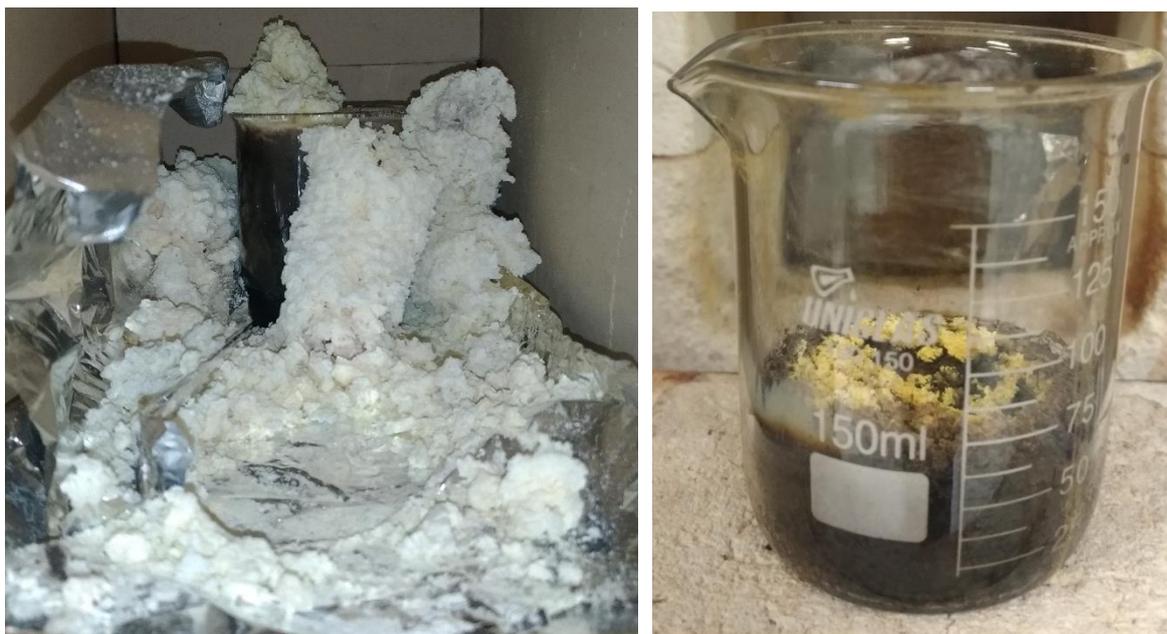


Figura 10: Resultado da secagem ao forno da resina polimérica para as amostras a) PE-1,5% b) PE-5%

A Figura 10 apresenta resultados distintos de procedimentos de secagem da resina polimérica no forno, diretamente ligados as características da própria resina após secagem em chapa de aquecimento. Para as amostras que apresentaram líquido volumoso, espesso e leitoso, como a amostra PE-1,8%, o processo de secagem no forno resultou em material com grande aumento volumétrico (*puff*). A expansão foi suficiente para transbordar o volume do becker utilizado. É possível observar que grande parte do pó formado por esse volume esponjoso encontra-se com coloração clara, indicio de eliminação ao menos parcial das fuligens e resíduos orgânicos da resina polimérica. LESSING (1989) e DELMON (1974) avaliam que resinas porosas favorecem a obtenção de pós mais finos.

TAI(1992) destaca que excesso de ácido cítrico ou etilenoglicol interrompem a formação da estrutura porosa, gerando encolhimento do seu volume antes da solidificação, quando comparado com procedimentos onde a razão entre ácido cítrico e etilenoglicol é próxima de 60:40. A proporção utilizada nesta pesquisa foi de 1:4 entre ácido cítrico e etilenoglicol. Não foi observado, através da avaliação TGA/DTG, presença de excesso de ácido cítrico. Assim, possivelmente excesso de etilenoglicol na mistura da matriz polimérica pode ter causado o menor volume da maioria dos materiais. Para aqueles materiais que apresentaram grande expansão volumétrica durante a secagem, a evaporação prévia do excesso do etilenoglicol presente na solução pode ter equilibrado a razão entre os elementos da matriz polimérica.

Já para as amostras que apresentaram líquido viscoso, translucido e escuro ao final do processo de secagem em chapa de aquecimento, essas apresentaram uma expansão volumétrica reduzida, como na amostra PE-5%. É possível observar que existem partes onde houve e eliminação de fuligens, entretanto, a maior parte do volume sólido esponjoso encontra-se contido, com característica escura e mais firme do que a amostra que apresentou grande expansão volumétrica.

O pó obtido ao fim do tratamento térmico ainda possui resíduos carbonizados da matriz polimérica, possível presença de solventes e cinzas. Este material foi avaliado através de TGA/DTG para avaliação da temperatura necessária para eliminação de tais solventes e resíduos, para assim se obter o óxido cristalizado.

Tendo-se definida a temperatura de calcinação, aquela necessária para eliminação completa dos resíduos, e obtenção do óxido cristalino, o pó pré-calcinado passou por procedimento de moagem, para transformação do material carbonizado esponjoso aglomerado em pó fino, para então ser levado ao forno mufla a 600°C por

2 horas. Após o processo de calcinação, o pó apresenta menor volume, e não há mais a presença de fuligens, adquirindo então a aparência de pó fino, de coloração amarelada. O pó é finalmente moído uma última vez, para obtenção final de pó de óxido fino e calcinado. Este procedimento foi replicado para o preparo das amostras PE-Sm, PE-1,8% e PE-5%.

3.3.2. DOPAGEM SÓLIDA

Para a amostra de codopagem de samário através de dopagem sólida, DS-Sm, foi preparado pelo método Pechini apenas óxido de cério dopado com gadolínio. Para as amostras de dopagem extra de Terras Raras por dopagem sólida, DS-1,8% e DS-5%, foi preparado através do método Pechini o óxido de cério dopado com gadolínio e codopado com samário.

O processo de dopagem sólida se deu primeiro pela diluição dos precursores em água deionizada. Para a codopagem de samário, nitrato de samário foi diluído, e em constante agitação, foi adicionado óxido de cério dopado com gadolínio na mistura. Cátions metálicos de samário se encontram diluídos na água, enquanto o pó de óxido de cério é disperso constantemente no líquido. É feita agitação constante do líquido, enquanto mantido em aquecimento para evaporação da água. Ao fim do processo, o pó passa por tratamento térmico no forno a 550°C, por 2 horas, para que possa ocorrer a difusão do processo de dopagem sólida, onde por fim o pó é novamente moído para obtenção final do pó de óxido de cério dopado com gadolínio através do método Pechini, e codopado com samário através do processo de dopagem sólida, denominada DS-Sm. A mistura formada pelo sal precursor diluído em água, junto com óxido disperso, para o processo de dopagem sólida, é apresentada na Figura 11.

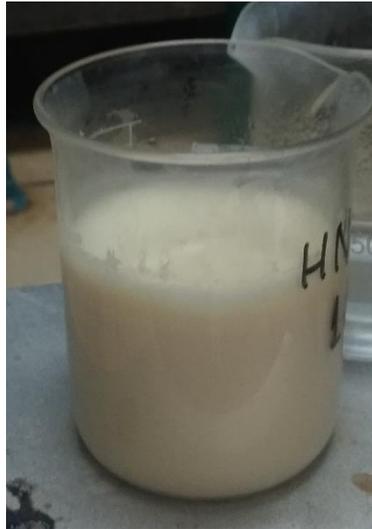


Figura 11: Procedimento de dopagem sólida

Para as amostras de dopagem extra de Terras Raras por dopagem sólida, em ambas as concentrações. 1,8% e 5%, o carbonato concentrado de Terras Raras é diluído em ácido nítrico, seguido de secagem do líquido, para obtenção do precursor de Terras Raras. É então feita a diluição de tal precursor em água deionizadas. O óxido de cério dopado com gadolínio e codopado com samário, produzido por método Pechini, é então dispersado na solução. Procedimento análogo aquele realizado anteriormente é repetido para o caso da dopagem extra de Terras Raras, para a obtenção dos óxidos de cério, dopado com gadolínio e codopado com samário através do método Pechini, com dopagem extra de Terras Raras por procedimento de dopagem sólida.

3.4. MOAGEM DE ALTA ENERGIA

O procedimento de moagem de alta energia (Moinho de Atrição) no material em pó advindo da secagem em forno (*puff*), assim como o material em pó pronto após a calcinação, é um processo físico com o intuito de realizar a quebra dos aglomerados formados após os processos térmicos.

A técnica se dá através da ação de um corpo moedor (esferas de zircônia), onde através da movimentação deste corpo, gerada por uma haste móvel, favorecerá rompimento dos aglomerados do pó através do impacto direto, indireto ou por escorregamento, entre o corpo moedor e o pó, favorecendo a obtenção de um material mais refinado.

A alta energia deste processo se dá pela grande quantidade de choques que ocorrem entre as esferas de zircônia, dado a quantidade destas, como também a velocidade de agitação da haste e o tempo de moagem. A razão entre o peso de corpo moedor e pó pode variar de 10:1 para processos de moagem de baixa capacidade, chegando a 100:1 em processos industriais em moinhos de atrição. A variação dessa razão afeta diretamente o tempo necessário para o processo de moagem (SURYANARAYANA,2001).

O procedimento se deu em meio líquido de álcool etílico, com a proporção em peso de álcool para pó de 5:1, com jarro cilíndrico e haste móvel produzido em polipropileno, a fim de se evitar contaminação química (Figura 12). O corpo moedor de zircônia possui o diâmetro de 2mm. A proporção de corpo moedor e pó, em peso, foi de 4:1. As dimensões reduzidas do jarro cilíndrico proporcionam a movimentação constante do corpo moedor em conjunto com a haste em alta rotação (aproximadamente 1000 rpm), favorecendo a grande quantidade de choques a fim de proporcionar uma moagem que resulte em processo de diminuição dos aglomerados.

A moagem do material após a secagem no forno, antes da calcinação, foi realizada para aumentar a superfície do material, favorecendo assim a eliminação final da matriz polimérica. Considerando a calcinação um procedimento que proporcionaria o aumento da partícula através da difusão de material, buscou-se realizar o procedimento com um material de aglomerados menores, para assim evitar um material maior ainda no fim do processo. O processo de moagem do material pré-calcinado se deu por um período de 30 minutos, seguido de secagem em chapa de aquecimento a aproximadamente 100°C.

Para o material após a calcinação, também com o intuito de que houvesse a quebra dos aglomerados, e assim obter um material mais fino para os procedimentos seguintes, o procedimento se deu por um período de 2 horas, seguido de secagem em chapa de aquecimento a aproximadamente 100°C. O material foi posteriormente peneirado em peneira granulométrica com abertura de 45µm, para obtenção de um pó com distribuição de tamanho uniforme.

Após o processo de peneiramento, as amostras de dopagem tipo Pechini estão prontas para o procedimento de prensagem. Para as amostras de dopagem sólida, o material em pó está pronto para o procedimento de dopagem extra. Ao fim desta, o material é novamente moído por 2 horas, secado e peneirado, nas mesmas condições daquelas utilizadas previamente.



Figura 12: Jarro e Haste de Moagem

3.5. PRENSAGEM UNIAXIAL

Para conformação de corpos de prova cilíndricos, que foram posteriormente avaliados quanto estrutura e resistividade elétrica, foi utilizada a prensagem uniaxial a frio, onde a carga de compactação é aplicada em apenas um eixo, sem a aplicação de aquecimento. Para tal, o material em pó deve ser depositado em uma matriz de geometria desejada, onde a aplicação de carga é dada através do uso de uma prensa hidráulica, formando corpos de prova em forma de discos (pellets). O uso deste procedimento de conformação de corpos de prova é dado por sua simplicidade, facilidade e baixo custo.

Para prensagem uniaxial, após a aplicação de carga, há o armazenamento de energia elástica no material compactado. Após o efeito de arranjo do material em pó causado pela pressão da matriz, o excesso de carga é armazenado no pó através de energia elástica, que é posteriormente dissipada através da expansão do corpo de prova no momento que há a descontinuidade da carga aplicada a matriz. A variação excessiva da dimensão do corpo de prova após procedimento de prensagem pode causar rompimento da amostra, no sentido perpendicular à carga de prensagem (SANTOS,2012).

Foi feito uso de matriz metálica (Figura 13) de design preparado para obtenção de corpos de prova cilíndricos de 4mm de diâmetro. Para a maioria das avaliações realizadas nas amostras, não houve a necessidade de dimensões exatas de corpos de prova. Apenas a montagem da amostra no equipamento de avaliação de Espectroscopia de Impedância (Figura 20) pode ser facilitada para amostras mais espessas.

Foram utilizadas a quantidade de 0,03g de pó para conformação de cada corpo de prova. Não houve adição de qualquer tipo de ligantes ou lubrificantes para o processo de compactação. A carga de 0,5ton, resultando em pressão de 390 MPa, foi aplicada por período de 30 segundos. Após este período, a carga foi interrompida. Após a retirada da amostra da matriz, não houve a formação aparente de rompimento paralelo a face da amostra, indicando que a carga de compactação e tempo de eliminação de carga não proporcionaram dano a amostra.



Figura 13: Matriz metálica utilizada para conformação de pellets

3.6. SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para obtenção de material cerâmico sólido e denso, os corpos de prova conformados a partir da prensagem uniaxial a frio foram sinterizados. O procedimento de sinterização busca o fortalecimento da ligação entre as partículas, acelerado através do aquecimento, resultado do transporte de material por difusão em fase sólida, acompanhado de redução de volume e quantidade de poros. As variáveis levadas em consideração para procedimento de sinterização foram temperatura e tempo. Não houve controle de atmosfera durante o procedimento, pois o aquecimento de materiais óxidos não resulta em reações químicas ou de degradação.

Para os materiais preparados, utilizou-se uma rampa de sinterização que proporcionasse a obtenção de amostras com densidades relativas superiores a 90%, densidade necessária para obtenção de material essencialmente contínuo, com poros não conectados, proporcionando seu uso em células a combustível sem que haja o cruzamento de combustível através do eletrólito, que diminuiria sua eficiência (BORGLUM,2000)(ARUNKUMAR,2014). O procedimento de sinterização se deu em múltiplas etapas, com manutenção de temperatura em 3 patamares: 900°C, 1650°C

e 1500°C. Foi utilizado o forno Nabertherm, no Laboratório de Engenharia Mecânica – SG9, da universidade de Brasília. A rampa de sinterização é apresentada na Figura 14.

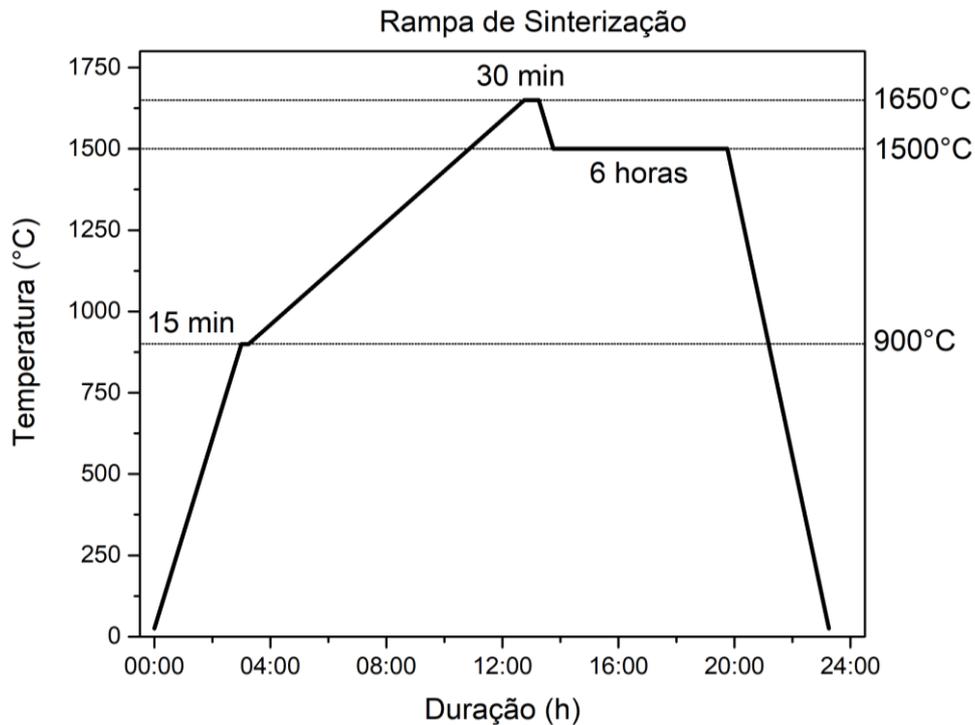


Figura 14: Rampa de sinterização em duas etapas

As amostras foram inicialmente aquecidas a uma taxa de aquecimento 5°/min, até o primeiro patamar de 900°C. O material foi mantido nesta temperatura por 15 minutos, para possível eliminação de solventes, resina, e gases que pudessem estar presentes nos pellets. Após este período, foi retomado o aquecimento a 1,33°C/min, até alcançar a temperatura de 1650°C, mantida por 30 minutos. Resfriamento natural foi realizada até que fosse alcançada a temperatura de 1500°C, mantido por 6 horas para término da densificação das amostras. Ao fim do processo de sinterização, houve o resfriamento das amostras dentro do forno, resultando em resfriamento aproximadamente a 7°C/min. A velocidade de aquecimento até a temperatura máxima de sinterização, assim como o tempo de resfriamento foram utilizadas para evitar stress térmico das amostras.

Densidade aparente de todas as amostras foram realizadas através do método de Arquimedes. Para as amostras a serem avaliadas na Espectroscopia de Impedância, as faces das amostras foram lixadas, para obter superfícies lisas para

contato com os eletrodos do equipamento, e foram tomadas as medições de diâmetro e espessura, para cálculo da resistividade ($\Omega.cm$) das amostras.

3.7. DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE

3.7.1. DENSIDADE DE SÓLIDO POROSO

Para medição de sólidos porosos, como as amostras cerâmicas sinterizadas, foi utilizado o Princípio de Arquimedes. Neste, é possível a realização da mensuração de corpos porosos e irregulares, através apenas da medição do peso da amostra em diferentes condições, não sendo necessária a medição do seu volume, eliminando possíveis erros de medições que poderiam afetar a precisão da medição.

Além das medições de peso, deve-se ter o conhecimento da densidade da água utilizada durante o procedimento, para que com uso da equação (20) seja possível obter a densidade do sólido poroso (MAZALI,2010).

$$\rho^P = \frac{P_S^P}{P_U^P - P_{AP}^P} (\rho_L) \quad (20)$$

Onde:

ρ^P Densidade da amostra porosa (g/cm^3)

P_S^P Peso da amostra porosa seca (g)

P_U^P Peso da amostra porosa úmida (g)

P_{AP}^P Peso aparente da amostra porosa submersa (g)

ρ_L Densidade do líquido (g/cm^3)

O peso seco (P_S^P) das amostras é obtido através da pesagem destas em condições normais, sem que haja qualquer procedimento de preparo. Já para o peso úmido (P_U^P), a amostra é previamente submergida em água, para que o líquido preencha a amostra através dos poros existentes da superfície. Para materiais altamente porosos, com porosidade aberta na superfície, o procedimento deve ocorrer de maneira que haja tempo para que o líquido penetre na amostra e preencha os vazios internos; Para observar a necessidade de tal procedimento, foram feitas medições de amostras que ficaram submersas em água por 30 minutos, 1 dia e 7

dias. Das medições realizadas, não foi possível observar a variação do peso da amostra com o aumento do tempo submerso. Assim, considerou-se o tempo de 30 minutos como suficiente para preenchimento dos poros abertos a superfície das amostras. Entre cada medição de peso úmido, foi feita a secagem da umidade presente nas superfícies das amostras.

Por fim, para medição do peso aparente da amostra, utiliza-se o aparato apresentado na Figura 15. Nele, a amostra é posicionada dentro do cesto, este submerso em água. A montagem proporciona a medição do peso apenas de materiais em contato com a haste, estando a base, o becker e a água fora de contato com o sensor da balança. Após montagem do aparato, a balança é zerada, para que seja feita a medição do peso apenas de qualquer nova carga ligada a haste e ao cesto submerso. Ao depositar a amostra no cesto, após a medição do peso da amostra úmida (P_U^P), é avaliado pelo sensor da balança o peso aparente da amostra preenchida com água, além dos efeitos de empuxo presentes na amostra, devido principalmente pela presença de porosidades internas não abertas a superfície externa da amostra.



Figura 15: Aparato para medição do peso aparente das amostras sinterizadas

As medições de pesos das amostras sinterizadas foram realizadas na Balança Eletrônica de Precisão SHIMADZU AUY220. Todas as medições foram realizadas cinco vezes, para múltiplas amostras por composição. Os resultados da densidade dos corpos porosos (densidade aparente), foi comparado com os valores de

densidades teóricas de cada composição, para analisar o sucesso do procedimento de sinterização das amostras.

3.7.2. DENSIDADE TEÓRICA

Calculo da densidade teórica foi realizada a partir da adaptação do modelo matemático apresentado por HONG (1995) e avaliado por FU (2010), apresentado pela equação (21), no qual considera o modelo de vacâncias de oxigênio como aquele que melhor representa o procedimento de obtenção de soluções sólidas de cério. O cálculo considera o peso atômico dos elementos presentes na solução sólida do óxido, assim como o parâmetro de rede.

$$\rho_T = \frac{4xM_D + 4(1-x)M_{Ce} + 4(2 - \frac{x}{2})M_O}{N_A[a]^3} \quad (21)$$

Onde:

ρ_T	Densidade Teórica (g/cm ³)
x	Concentração de dopante (%)
M_D	Massa do dopante (u)
M_{Ce}	Massa do Cério (u)
M_O	Massa do oxigênio (u)
N_A	Número de Avogadro
a	Parâmetro de rede

Para o cálculo da densidade teórica das amostras, foi utilizado o parâmetro de rede obtido através dos resultados da Difração de Raio-X do material sinterizado.

Para avaliação do sucesso do procedimento de sinterização, foi avaliado a densidade relativa das amostras, dada por:

$$Densidade\ Relativa = \frac{Densidade\ Aparente}{Densidade\ Teórica} \quad (22)$$

O resultado obtido para o cálculo do parâmetro de rede obtido a partir do DRX, assim como o parâmetro de rede alcançado no processo de Refinamento de Rietveld, assim como da densidade relativa das amostras, são apresentados na Tabela 6.

3.8. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

O pó escuro obtido após a secagem da resina polimérica do Pechini foi avaliado quanto as suas propriedades de decomposição térmica. Foram realizadas a Análise Termogravimétrica (TGA – Thermogravimetric Analysis) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC – Differential Scanning Calorimetry), para avaliar o comportamento da perda de massa do material em razão do aumento da temperatura. O TGA indica a variação da perda de massa do material, enquanto o DSC indica o fluxo de utilizado durante a avaliação em razão da massa inicial, indicando processos exotérmicos ou endotérmicos que envolvem a variação da massa da amostra

Seu resultado será usado para indicar a temperatura na qual há a completa eliminação dos precursores da matriz polimérica, no processo de calcinação, e assim obter o pó óxido almejado. Para as amostras que passam pelo processo duplo de dopagem (dopagem sólida), a temperatura de tratamento térmico utilizada foi determinada como a temperatura 50°C a menos do que a temperatura de calcinação.

As amostras avaliadas foram aquelas obtidas após a realização da secagem da resina polimérica ao forno. Assim, as amostras de dopagem sólida apresentavam-se, neste momento, em sua composição base de $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$ para as amostras de dopagem sólida com terras raras, e óxido de cério dopado com gadolínio para a amostra de dopagem sólida com samário.

As análises TGA e DSC foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental do Campus do Gama da UnB-FGA. O equipamento utilizado foi o Analisador Termogravimétrico Q600 SDT, da TA Instruments (Figura 16).



Figura 16: Equipamento de Análises TGA/DSC

Cada avaliação foi realizada com uma quantidade de material superior e próximo a 10mg, com rampa de aquecimento a 10°C/min, da temperatura ambiente até 900°C. A atmosfera de avaliação foi em ar sintético com fluxo de 50ml/min.

3.9. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Os pós obtidos após o processo Pechini foram avaliados quanto ao tamanho de partícula através da análise granulométrica. O equipamento utilizado para a análise foi o Analisador de Distribuição de Tamanho de Partícula por Difração a Laser HORIBA LA-930 (Figura 17). O procedimento se dá através da incidência de luz nas partículas, onde partículas maiores apresentam dispersões em ângulos menores, e o oposto para partículas menores. Com a aplicação de uma fonte de luz, e uso de múltiplos detectores para avaliar a luz dispersa, é possível fazer o levantamento instantâneo de diferentes tamanhos de partículas.

Os pós foram dispersos em álcool etílico, seguido de banho de ultrassom por 2 minutos, sendo então cada amostra levada diretamente para a avaliação. Considerando o índice de refração da água em 1,333, o índice de refração relativo para avaliação foi de 1,5. Foram tomadas 4 medições por amostra, e foram obtidos os dados assim que houvesse a estabilização dos valores.

Entende-se neste trabalho como partículas os aglomerados formados por múltiplos cristalitos. Os procedimentos de moagens adotados ao longo do processo de preparo das amostras de óxido buscam a quebra mecânica destes aglomerados, buscando pós mais finos.



Figura 17: Equipamento de Análise Granulométrica

3.10. DIFRAÇÃO DE RAIO-X - DRX

Para realização do DRX, dois grupos de amostras foram utilizados. A primeira avaliação foi feita com material em pó não sinterizado. A avaliação ocorreu no Laboratório de Raio-X do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. O equipamento utilizado foi o Rigaku Ultima IV. As amostras em pó foram avaliadas com 2θ na faixa de 20° a 80° , com passo de $0,02^\circ$, 100 passos angulares por minuto. O resultado obtido foi utilizado para obtenção do tamanho dos cristalitos através de equação de Scherrer (08).

O segundo grupo foi de amostras sinterizadas. Estas foram moídas em almofariz para obtenção do pó sinterizado, a fim de se evitar a análise de impurezas que poderiam estar presentes nas superfícies das amostras. A análise de DRX foi realizada no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV), na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Uma quantidade de aproximadamente 0,3 gramas foi utilizada por amostra. O equipamento utilizado foi o RIGAKU ULTIMA IV, apresentado na Figura 18, e a avaliação realizada com 2θ na faixa de 20° a 80° , com passo de $0,02^\circ$, 1 segundo por passo angular, no método de avaliação contínuo. A avaliação das amostras sinterizadas se deu em condições diferentes para possibilitar a obtenção de mais dados, a fim de realizar o Refinamento de Rietveld, para obtenção dos parâmetros do rede simulado das amostras, a fim de se obter a densidade teórica de cada um dos compostos. O refinamento de Rietveld foi realizado no Software gratuito MAUD, utilizando como referência o CIF 1541474 (BRAUER, 1954), célula unitária de óxido de cério com 20% de dopagem de gadolínio.



Figura 18: Aparelho de difração de DRX

O parâmetro de rede também foi obtido matematicamente através da equação (06) utilizando o mesmo resultado do material sinterizado. Dois valores de parâmetro de rede foram então obtidos, ambos utilizados para obtenção de um valor de densidade teórica de cada amostras. A densidade teórica final é aquela obtida da média entre os resultados da densidade teórica utilizando o parâmetro de rede simulado e o parâmetro de rede calculado.

3.11. MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Para a realização dos testes em microscópicos eletrônicos, o equipamento precisa estar sob vácuo, uma vez que a presença de matéria no espaço onde será direcionado o feixe de elétrons interferirá em seu deslocamento. A fonte de alta tensão, câmara de vácuo e cátodo formam a fonte de elétrons do microscópio eletrônico, chamado de canhão eletrônico. Os elétrons formados ali são atraídos pelo ânodo vazado, que direciona os elétrons diretamente para as lentes eletromagnéticas, que direcionaram o feixe, através de lentes condensadora, objetiva e de projeção, direcionando o feixe para a posição desejada (AHARINEJAD,1992). O princípio básico dos microscópicos eletrônicos é a utilização de feixes de elétrons sobre a amostra e a interação destes. Feixes de elétrons varrem a superfície da amostra por

linhas sucessivas. A imagem observada em tal avaliação é resultado da interação dos feixes de elétrons incidentes na superfície das amostras, emitindo elétrons secundários que serão capturados por um detector que irá gerar a imagem da morfologia da superfície das amostras avaliadas. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) possibilita a observação das características da superfície da amostra, além de possibilitar a avaliação de sua composição (GOLDSTEIN,2003).

Para que haja a interação entre os feixes de elétrons e a superfície das amostras, estas devem apresentar características condutivas, caso contrário, não irão interagir com os feixes de elétrons. O recobrimento de amostras não condutoras, como cerâmicas e materiais orgânicos, com deposição de metais na superfície se faz necessário para preparação destas amostras. (ZHOU,2006)

Através da avaliação do MEV, foram observadas as características morfológicas das superfícies externas, como tamanho de grão e presença de poros, e também das superfícies de fratura, visando observar a presença e características das porosidades internas.

Para o preparo da amostra para o MEV, foi feito o recobrimento em ouro por *sputtering*, técnica que proporciona deposição uniforme do material (KELLY,2000), no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM) do Instituto de Ciências Biológicas (IB) da Universidade de Brasília (UnB), com uso do equipamento LEICA EM SCD 500. As observações das superfícies externas e de fratura das amostras foram realizadas através do equipamento JEOL JSM-7100F, no Laboratório de Engenharia Mecânica (SG9) da Universidade de Brasília (UnB).



Figura 19: Microscópio Eletrônico de Varredura

Para a observação do tamanho dos cristalitos, a técnica utilizada é foi a Microscopia Eletrônica de Transmissão. Nela, o feixe de elétrons atravessa a amostra analisada, detectando assim um registro digital da amostra. Para isso, as amostras precisam ser transparentes para os elétrons. Isso possibilita a observação das estruturas cristalinas presentes. Este modelo de teste possibilita uma resolução ainda maior do que o MEV, destacando a análise não mais de uma superfície inteira, mas de apenas uma pequena região das amostras. Neste processo o feixe passará através da amostra, e será recebido na placa fotográfica ou em uma tela fluorescente. A característica do feixe de elétron ao ser recebido nesta etapa é o registro digital da amostra, através das diferente intensidades e direção, causadas para difração imposta pela estrutura cristalina das amostras.

A avaliação de MET do pó foi realizada no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM) do Instituto de Ciências Biológicas (IB) da Universidade de Brasília (UnB). O equipamento utilizado foi MET JEOL JEM-1011. Para o preparo das amostras em pó, estas foram dispersadas em álcool etílico, e submetidas a banho de ultrassom por 2 minutos. Pequeno volume deste líquido foi colhido e depositado no porta amostra, com secagem do líquido durante a noite.

3.12. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A análise de espectroscopia de impedância foi realizada no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV), na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Foram tomadas as dimensões das amostras, tanto a espessura quanto área da superfície, a fim de obter o fator geométrico. Tal fator possibilita a comparação entre resultados obtidos de amostras com diferentes dimensões. As faces foram recobertas com ouro, para haver a condutividade com o eletrodo na montagem do procedimento de avaliação, como mostrado na Figura 20. O analisador de impedância utilizado foi o SOLARTRON SI 1260, utilizando a faixa de frequência de 10^6 Hz a 0,1 Hz, com tensão de 1V.

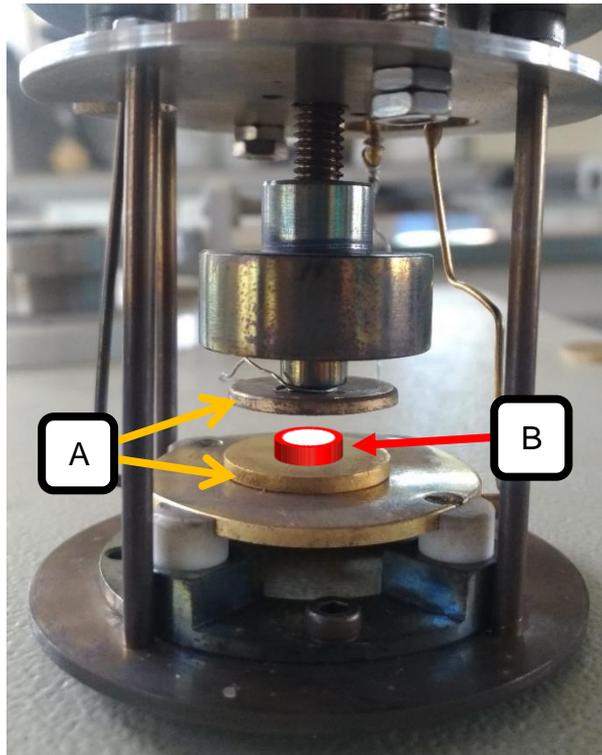


Figura 20: Montagem para Espectroscopia de Impedância (A) Eletrodos (B) Posicionamento da amostra

As medidas foram realizadas entre 230°C e 390°C, em intervalos de 20°C, assim que as amostras alcançaram a temperatura desejada. Os dados utilizados para o preparo dos diagramas de Nyquist, plotagem da impedância real (Z') e imaginária (Z''), foram obtidos através da leitura do software ZView (Versão 2.80), através do *fitting* do resultado com o circuito equivalente, e quando na impossibilidade de tal análise, através da obtenção dos dados de cada um dos semicírculos observados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

O resultado das análises térmicas – TGA/DSC, foram utilizadas para determinar a temperatura de calcinação das amostras, para completa eliminação de precursores, e também definir a temperatura de tratamento térmico para as amostras de dopagem sólida.

Para a avaliação, as três amostras de dopagem Pechini (PE-Sm, PE-1,8% e PE-5%) estavam já com suas respectivas dopagens. Já as amostras de dopagem Sólida (DS-Sm, DS-1,8% e DS-5%) ainda não possuíam suas respectivas dopagens extra, estando o material ainda em processo de preparo. Para as amostras DS-1,8% e DS-5%, o material naquele momento era o mesmo da amostra PE-Sm. Para a amostras DS-Sm, o material avaliado era a resina polimérica seca do óxido de céria dopado apenas com gadolínio.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta o comportamento típico das amostras durante as avaliações TGA/DSC, sendo aqui representado pelo resultado obtido pela amostra PE-Sm. A curva em verde representa a variação da massa ao longo do aquecimento (TGA), enquanto a curva em vermelho apresenta o fluxo de calor durante o aquecimento (DSC). O fluxo de calor apresentado é a razão entre fluxo de calor do experimento em relação à massa inicial da amostra. A presença do pico apontado para cima indica a ocorrência de reações exotérmica.

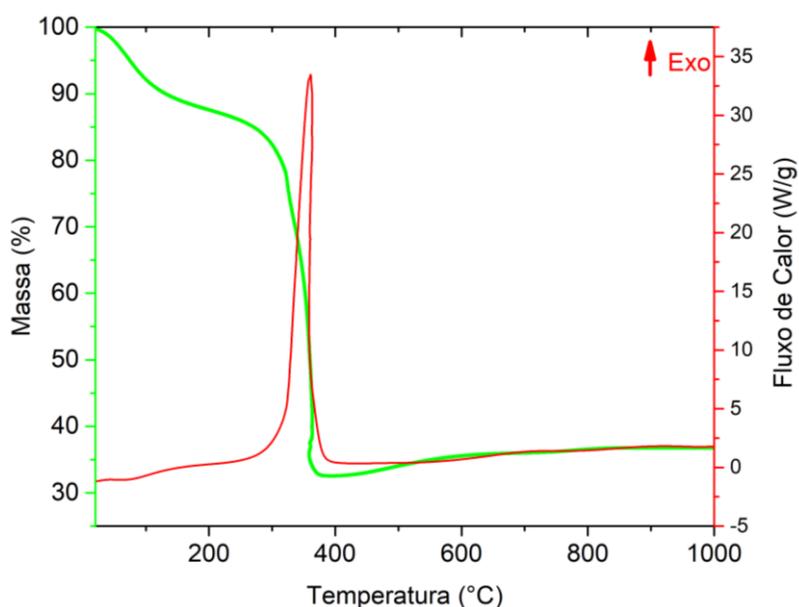


Figura 21: Comportamento Típico das Amostras nas Avaliações TGA/DSC

O comportamento da variação de peso das amostras aponta para uma perda considerável de massa (>10%) durante o início do aquecimento até a uma temperatura entre 100°C e 200°C. Esta perda de massa deve representar a eliminação de solventes mais voláteis utilizados no processo Pechini, como água e álcool etílico. A perda de massa continua ocorrendo durante o aquecimento, havendo novamente uma perda acentuada de massa, desta vez contando com uma perda de aproximadamente 50%, entre as temperaturas de 300°C e 400°C. Durante esta perda, há a ocorrência de uma reação exotérmica indicada pelo pico em vermelho na *Figura 21*. Esta reação exotérmica está associada a eliminação da resina polimérica seca e fuligem, resultantes do procedimento de secagem após o *puff* observado do material. Acima da temperatura de 400°C, não há perda considerável de massa.

Pequenas variações nos resultados de TGA/DSC das diferentes amostras foram observados, indicando principalmente a variação de porcentagem de massa perdida ao longo do procedimento de aquecimento. Para o caso típico apresentado, após as perdas de massa observadas, obteve-se um rendimento do processo de 30%, percentual de massa restante ao fim da avaliação.

Em pesquisa anterior (QUEIROZ,2017), durante preparo de óxido também baseado em cério, nas mesmas condições, foi obtida perda diminuta de material. Na ocasião, havia ocorrido também um *puff* de grande volume durante a secagem do material. Infere-se então que o procedimento de secagem de solvente do método Pechini, quando alcança-se a condição de *puff* de grande volume, há naquele momento uma eliminação dos solventes e resina polimérica considerável, havendo uma menor eliminação de material posteriormente durante a calcinação. Já PAOLA (2017), para suas amostras preparadas através do método Pechini, obteve resultados similares aqueles onde há uma grande perda de massa próximo a 400°C.

Tal perda acentuada com reação exotérmica bem definida em temperaturas próximas a 400°C estão de acordo com as avaliações feitas por TAI (1992), em seu extenso estudo das características da resina polimérica do processo Pechini. A presença de reação exotérmica única indica que as amostras não apresentaram excesso de ácido cítrico, indicando processo direto contínuo da polimerização e decomposição da resina polimérica. A presença de qualquer outra reação exotérmica em temperaturas superiores a 400°C poderiam indicar a combustão de ácido cítrico puro, resultado de uso excessivo do quelante.

Uma diferença observada entre as amostras avaliadas em relação ao comportamento típico apresentado anteriormente foram pequenas variações de massa em temperaturas acima de 400°C. Para evitar maiores diferenças entre as amostras, considerando que a temperatura de calcinação vá afetar o tamanho das partículas, e buscando uma temperatura que promova a eliminação dos solventes residuais assim como da resina polimérica, foi tomada a temperatura de 600°C para a calcinação de todas as amostras. Assim, para todas as amostras de dopagem sólida, foi utilizada a temperatura de tratamento térmico de 550°C.

4.2. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

O resultado da Análise Granulométrica apresentou semelhança entre todas as amostras. Na contagem da frequência da presença de determinados tamanhos de partículas, todas as amostras apresentaram uma tendência de partículas com tamanho aproximado de 0,766µm e 1,981µm. A avaliação da amostra PE-Sm foi aquela que apresentou maior incidência de partículas maiores, entretanto, a amostra PE-5% apresentou um maior tamanho médio de partículas (1,4790 ± 0,8466µm). O resultado da avaliação desta amostra é apresentado na Figura 22.

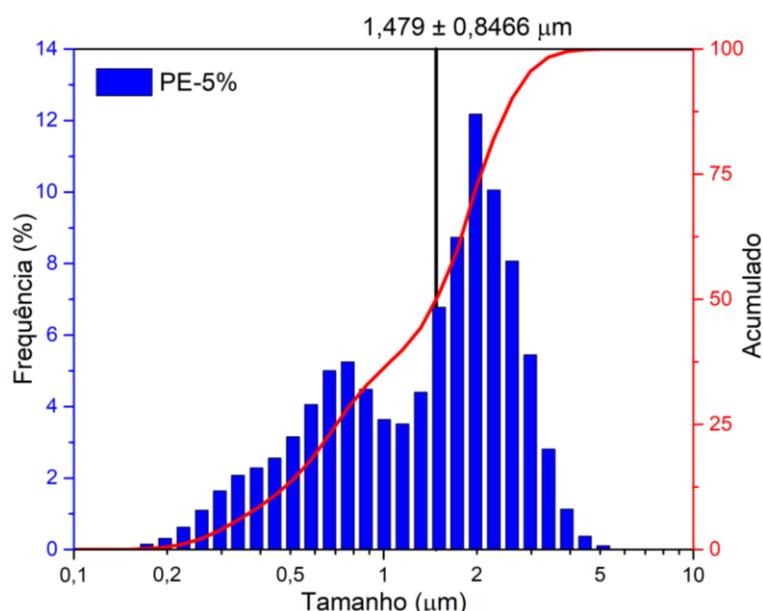


Figura 22: Análise Granulométrica da amostra PE-5%

Já a amostra DS-Sm, com resultado apresentado na Figura 23, foi aquela que apresentou maior incidência de partículas com menores dimensões e menor média do tamanho de partícula (1,0474 ± 0,6670µm).

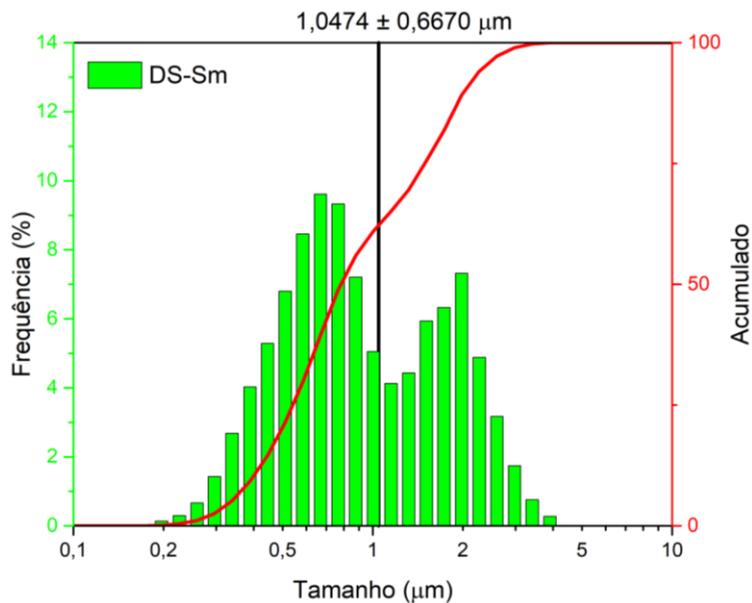


Figura 23: Análise Granulométrica da amostra DS-Sm

A Tabela 4 a seguir apresenta o resumo do resultado para todas as amostras.

Tabela 4: Análise Granulométrica

AMOSTRA	TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS (μm)
PE-Sm	$1,3761 \pm 0,7505$
DS-Sm	$1,0474 \pm 0,6670$
PE-1,8%	$1,2477 \pm 0,7625$
PE-5%	$1,4790 \pm 0,8466$
DS-1,8%	$1,3381 \pm 0,7916$
DS-5%	$1,2024 \pm 0,6670$

Materiais com variados tamanhos de partícula podem proporcionar uma melhor densificação de amostras *a verde* quando comparado com materiais com tamanhos homogêneos de partículas, resultando em melhor densificação após o procedimento de sinterização, devido o melhor empacotamento das partículas durante a prensagem, onde as partículas menores preenchem os espaços formados por partículas maiores.

Em sistemas simulados onde a razão entre o tamanho de partículas grandes e partículas pequenas é infinito, há uma melhora no empacotamento das partículas, gerando maior densificação, enquanto há a adição de partículas pequenas até o

momento onde estas alcançam a quantidade de 27% do volume total. Para um substancial aumento na condição de empacotamento onde há um sistema bimodal de partículas esféricas, a razão entre tamanho de partícula grande e partícula pequena requerida deve ser maior do que 7 (RIEDEL,2011).

Para as amostras avaliadas, a razão aproximada observada entre as principais dimensões observadas durante a avaliação fica em apenas 2,6. Para a amostra DS-Sm, das partículas observadas, 61% foram menores 1 μ m, sendo a amostra com maior quantidade de particulado mais fino. Com um procedimento de síntese cujo o objetivo é a obtenção de um material com dimensões reduzidas, não foi possível obter-se partículas cuja variação de dimensão favorece-se uma melhor compactação, sendo o material mais homogêneo do que o necessário para obtenção do sistema bimodal indicado pela literatura.

4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X - DRX

As amostras foram avaliadas no DRX primeiramente após a obtenção do pó, com o intuito de observar se a técnica Pechini e dopagem sólida resultaram em material com estrutura cristalina fluorita, característica do óxido de cério. As amostras de dopagem sólida (DS-1,8% e DS-5%), assim como as amostras de dopagem Pechini de samário (PE-Sm), foram avaliadas após a obtenção dos respectivos pós. Para as amostras de dopagem extra Pechini (PE-1,8% e PE-5%), as amostras puderam ser avaliadas apenas após um segundo tratamento térmico, realizado para observar se haveria alguma mudança nas características no pó das amostras, e também para avaliar se haveria alguma alteração na estrutura cristalina da amostra. A Figura 24 apresenta os resultados do DRX das amostras em pó pré sinterizadas.

Nos resultados obtidos, em comparação com a referência dos picos de óxido de cério (ARTINI,2015), é possível observar que todas as amostras apresentaram comportamento similar aquele desejado, quando o posicionamento dos picos observados está alinhado com picos referentes a estrutura cristalina fluorita do óxido de cério, apresentada na parte inferior do gráfico. As amostras DS-Sm, PE-1,8% e PE-5% apresentaram picos mais finos, caracterizando uma estrutura cristalina mais definida, com presença de cristalitos maiores, apesar de ter passado por procedimentos térmicos equivalentes às outras amostras.

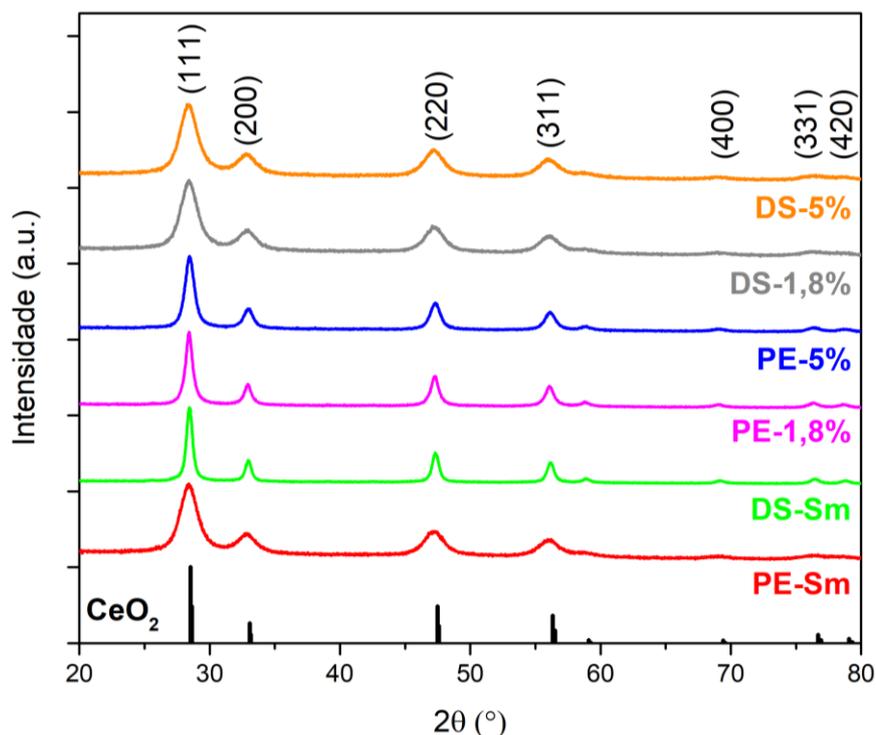


Figura 24: Avaliação DRX das amostras em pó pré-sinterizado

Para as demais amostras, encontram-se presentes também os picos característicos da estrutura fluorita do óxido de cério, estes mais largos e menos definidos, característica de materiais com menor tamanho de cristalito. O objetivo é observar se o método Pechini, assim como a dopagem extra sólida resulta em estrutura igual àquela desejada. Assim sendo, deu-se como satisfatórios ambos os procedimentos de preparo e dopagem para obtenção dos óxidos de cério dopados.

Os ângulos dos dois maiores picos foram identificados, e através da equação de Scherrer (08), utilizando o valor de 0,9 para a constante de Scherrer, foi possível calcular o tamanho dos cristalitos. O resultado é apresentado na Tabela 5:

Tabela 5: Tamanho médio do cristalito das amostras em pó obtido por DRX

Amostra	Pico (°)	θ (rad)	β (°)	β (rad)	Cristalito (nm)	Tamanho médio do Cristalito (nm)
PE-Sm	28,4	0,248	1,731	0,015	9,5	8,9 ± 0,8
	47,3	0,413	2,075	0,018	8,4	
DS-Sm	28,48	0,249	0,577	0,005	28,4	28,0 ± 0,6
	47,32	0,413	0,629	0,005	27,6	
PE-1,8%	28,42	0,248	0,656	0,006	25,0	24,0 ± 1,4
	47,3	0,413	0,756	0,007	22,9	
PE-5%	28,44	0,248	0,888	0,008	18,5	17,9 ± 0,8
	47,3	0,413	1,003	0,009	17,3	
DS-1,8%	28,42	0,248	1,680	0,015	9,8	9,5 ± 0,3
	47,08	0,411	1,871	0,016	9,3	
DS-5%	28,35	0,247	1,700	0,015	9,6	9,3 ± 0,4
	47,22	0,412	1,920	0,017	9,0	

A amostra PE-Sm é o mesmo material utilizado como base para o preparo das amostras DS-1,8% e DS-5%. O tratamento térmico proporcionou um ligeiro aumento de aproximadamente 7% no tamanho do cristalito. As amostras DS-Sm, PE-1,8% e PE-5%, são todas independentes entre si, e entre a amostra PE-Sm. Assim, é possível observar que cada uma apresentou um tamanho diferente de cristalito. Entre as amostras com adição de terras raras por procedimento Pechini, a amostra com maior concentração de terras raras apresentou menores valores de tamanho médio de cristalito. Entre as amostras sem adição de terras raras, aquela onde a codopagem de samário ocorreu por procedimento sólido apresentou tamanho médio de cristalito aproximadamente 3,4 vezes maior. A grande variação entre o tamanho de cristalitos para diferentes composições que foram sintetizadas e sofreram tratamento térmico em condições similares indica uma dificuldade em se haver o controle do tamanho de crescimento do cristalito.

O uso de materiais com tamanho de cristalito reduzido favorece a alta densificação em temperaturas mais baixas. ZHOU (1993) avaliou que, no processo de sinterização de óxido de cério, o uso de pós ultrafinos, com cristalito no tamanho de 14 ± 3 nm, alcançavam boa sinterização (95%) em temperatura de até 400°C inferior a aquelas preparadas com pó comercial com cristalito do tamanho de 100nm.

Os resultados da avaliação de todas as amostras sinterizadas são apresentados na Figura 25.

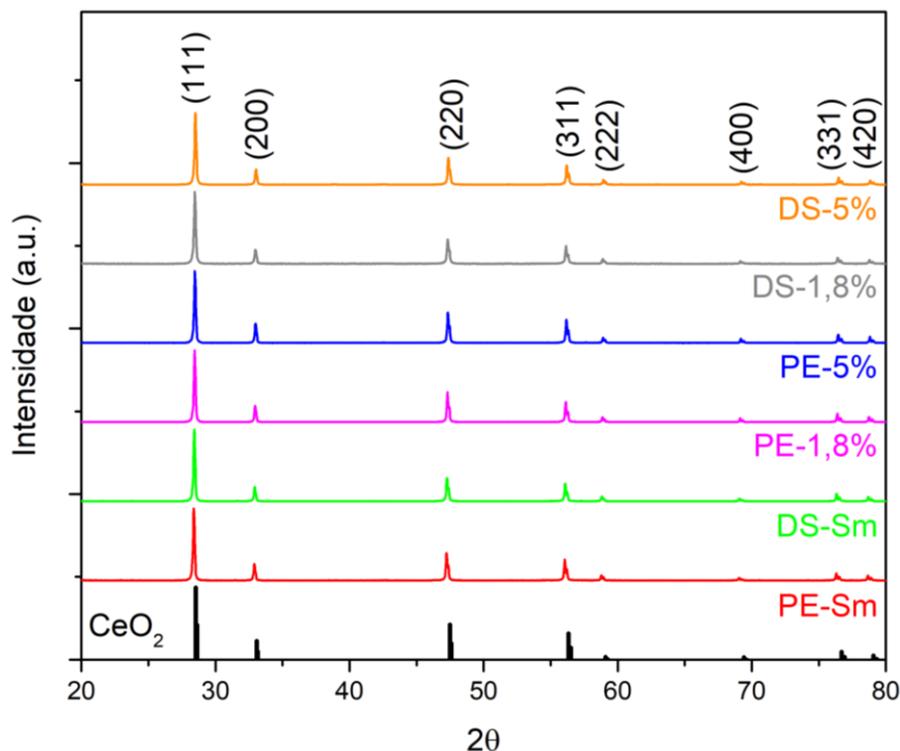


Figura 25: Avaliação DRX das amostras sinterizadas

A Figura 25 apresenta em sua base, a referência de picos para a estrutura fluorita do óxido de cério sem dopagem. A identificação dos picos (*indexing*) foi feita através da equação (07). Para todas as amostras, os picos obtidos apresentam resultado semelhante em relação a posição e tamanho de pico, possível observar que foram obtidas com sucesso amostras de óxidos baseados em cério com estrutura fluorita. Não foi observado em nenhum momento em qualquer um dos gráficos a presença de picos diferentes daqueles característicos da estrutura fluorita do cério. Assim, não há a presença de estrutura cristalina de óxidos como Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 , ou qualquer outro óxido que não seja do óxido de cério, indicando então a obtenção de uma solução sólida substitucional.

Apesar de apresentarem resultado bastante similar entre si, pode ser observado uma pequena diferença no alinhamento dos picos das amostras avaliadas, em relação aqueles do óxido de cério puro. A Figura 26 apresenta com maiores detalhes o pico de maior intensidade das amostras (111), onde é possível observar tal diferença:

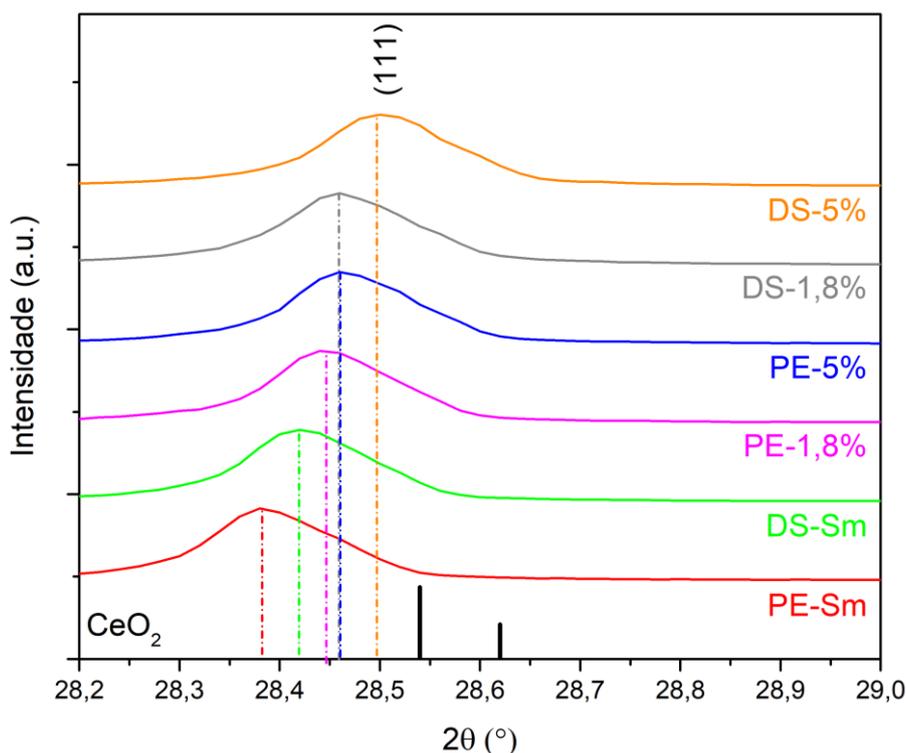


Figura 26: Detalhe do pico (111) das amostras avaliadas no DRX

O fato do DRX das amostras não apresentarem a formação de novas estruturas cristalinas, como observado na Figura 25, mas apresentarem uma variação na estrutura cristalina através da observação do deslocamento dos picos da Figura 26, favorece o entendimento de que as amostras utilizadas na dopagem realmente entraram na estrutura cristalina do óxido de cério. Ainda assim, é possível observar que, amostras de mesma composição, mas com procedimento de dopagem diferente (Pechini e dopagem sólida), resultaram em condições diferentes, segundo a última imagem.

Comparando os resultados com a referência do pico para o óxido de cério puro, é possível observar que houve no geral, um deslocamento do pico para ângulos menores de 2θ , que representa uma expansão na célula unitária das amostras. A expansão do parâmetro de rede ocorre pela substituição dos cátions de cério por cátions de metais aliovalentes que apresentam maior raio iônico. Com a substituição, cátions de gadolínio ($Gd^{3+} = 1,053 \text{ \AA}$), samário ($Sm^{3+} = 1,079 \text{ \AA}$), e de terras raras ($Y^{3+} = 1,019 \text{ \AA}$, $Dy^{3+} = 1,1027 \text{ \AA}$, $Er^{3+} = 1,004$, $Ho^{3+} = 1,015$, etc.) substituem na célula unitária o cátion de cério ($Ce^{4+} = 0,97 \text{ \AA}$) (SHANNON, 1976). Por possuírem raio iônico maior, proporcionam a dilatação resultando no aumento do parâmetro de rede, assim

como as vacâncias de oxigênio geradas também podem gerar a mesma expansão (CHEN,2010).

HONG (1995) definiu o raio iônico crítico, $r^*_M = 1,024\text{Å}$, como aquele no qual a substituição do cátion proporciona menor efeito no parâmetro de rede da estrutura dopada. Já KIM (1989) calculou que tal raio iônico crítico seja $r_c = 1,038\text{Å}$.

Pela Figura 26 é possível observar que as amostras de dopagem com gadolínio e samário (PE-Sm e DS-Sm) apresentam o maior deslocamento em relação ao pico do óxido de cério. As amostras que apresentam Terras Raras em sua composição, apresentaram um deslocamento menor. A substituição de cátions de Terras Raras (utilizando-se o ítrio para tal comparação) proporcionou uma menor dilatação da célula unitária, apesar destas amostras também apresentarem gadolínio e samário em sua composição. Além de substituir os cátions tetravalentes de cério (Ce^{4+}), os dopantes também substituem os cátions trivalentes existentes na estrutura fluorita do cério ($\text{Ce}^{3+} = 1,143\text{Å}$), assim, a dopagem de terras raras pode ter favorecido a substituição destes cátions, diminuindo a dilatação da célula unitária. (WU,2004). A literatura apresenta casos como a codopagem com érbio em óxido de cério dopado com samário, que possui também raio iônico inferior ao principal dopante ($\text{Er}^{3+} = 1,004\text{Å}$), favoreceu a contração da célula unitária (ANWAR,2018) (STOJMENOVIC,2015).

Assim, a expansão proporcionada pelos cátions Gd^{3+} e Sm^{3+} pode ter sido reduzida pela introdução de cátions Y^{3+} , que possuem raios iônicos menores e mais próximos do cátion de cério. Esta afirmação se baseia no fato de que as amostras que possuem uma maior quantidade de terras raras (DS-5% e PE-5%) foram as que menos sofreram deslocamento do pico observado. Assim, quanto maior a quantidade de dopagem de terras raras em óxido de cério dopado com gadolínio e codopado com samário, menor o efeito de expansão da célula unitária. FU(2010) observou em análise de dopagem única do óxido de cério, que o ítrio proporcionou o encolhimento da estrutura cristalina do cério, enquanto gadolínio e samário proporcionaram a expansão. KILNER (1982) conclui que a entalpia de associação é fortemente dependente do tamanho dos cátions dopantes, indicando melhores resultados para condições onde o cátion dopante é próximo ao tamanho cátion de cério. Já STEELE (1989) observou o efeito de diminuição da expansão do parâmetro de rede em amostras de óxido de cério dopado com gadolínio e crescente codopagem de ítrio. Tal encolhimento do parâmetro de rede, entretanto resultou em crescente valor de energia de ativação.

Dentre as três composições avaliadas, a primeira com dopagem de gadolínio e samário, a segunda com dopagem extra de 1,8% de terras raras, e a última com dopagem extra de 5% de terras raras, a maneira com que a dopagem foi efetuada afetou de maneiras diferentes a estrutura cristalina. Dentre as composições, quando foi realizada a dopagem através do método Pechini, observa-se um maior deslocamento do pico do gráfico. A variação entre as amostras PE-Sm e DS-Sm, assim como PE-5% e DS-5% facilitam a observação deste fato.

Para as amostras de codopagem de samário, a dopagem por Pechini apresentou uma maior expansão da célula unitária, indicando uma maior substituição dos cátions de Ce^{4+} pelos cátions dopantes. Para a amostra preparada por dopagem sólida, a substituições de cátions pode ter ocorrido pela substituição de cátions dopantes no local dos cátions trivalentes de cério, que possibilitaria uma menor dilatação, ou o procedimento pode não ter sido tão eficiente na introdução de cátions de samário na estrutura, evitando o efeito de expansão do cátion de maior raio, supostamente deixando o material dopante do procedimento de dopagem sólida em estado amorfo no material.

Já entre as amostras com dopagem extra de Terras Raras, a diminuição do efeito de expansão da célula unitária ficou mais evidente nas amostras preparadas em dopagem sólida. Considerando o efeito da adição de Terras Raras para a diminuição da expansão da célula unitária, reduz-se a possibilidade de que a dopagem sólida possa ter produzido um material amorfo no caso da dopagem de Terras Raras.

Utilizando a equação do espaçamento interplanar (06) para o pico referente ao plano (111), foi possível obter o resultado do parâmetro de rede calculado de cada amostra. O Refinamento de Rietveld, realizado através do software MAUD, também foi utilizado para obter o segundo valor de parâmetro de rede. Ambos os parâmetros de rede obtidos, foram utilizados para obtenção da densidade teórica, e esta utilizada para obtenção da densidade relativa. O resumo dos dados referentes a parâmetro de rede e densidade relativa é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetro de Rede e Densidade Relativa

Amostra	DRX (Å)	Refinamento de Rietveld (Å)	Densidade Relativa	Porosidade
PE-Sm	5,440	5,433	96,8%	3,2%
DS-Sm	5,433	5,431	97,4%	2,6%
PE-1,8%	5,4290	5,432	98,0%	2%
PE-5%	5,4260	5,428	90,2%	9,8%
DS-1,8%	5,4260	5,431	96,6%	3,4%
DS-5%	5,418	5,428	98,8%	1,2%

O Refinamento de Rietveld realizado ocorreu em caráter simplificado. Um dos critérios utilizados para julgar a qualidade de um refinamento é o R_{wp} (fator de perfil ponderado), onde busca-se valores inferiores a 10% para qualificar o sucesso do refinamento (KINAST,2000) (TOBY,2006). Dentro do procedimento realizado, foi obtido um resultado de R_{wp} médio de 16,6%. Diante da qualidade dos dados obtidos através do Refinamento de Rietveld, o valor do parâmetro de rede utilizado para verificação da densidade relativa das amostras foi aquele obtido a partir dos dados da difratometria de raio-X.

Os resultados do cálculo do parâmetro de rede das amostras confirmam as reiteram as conclusões em relação ao deslocamento do gráfico de DRX das amostras. Aquelas que não possuíam Terras Raras apresentaram célula unitária maior. A adição crescente de terras raras resultou no efeito de diminuição da expansão da célula unitária. Em números, fica mais claro também a relação dentre os procedimentos de dopagens. Entre cada uma das concentrações, as amostras preparadas com procedimento de dopagem Pechini resultaram em um maior efeito na estrutura cristalina da amostra. Apesar de não possuírem dados com qualidade desejadas, o resultado do Refinamento de Rietveld apresentou resultados semelhantes.

Todas as amostras apresentaram parâmetro de rede superior aquele do óxido de cério sem dopagem (5,410Å) (ARTINI,2015). Entretanto, quando comparado com óxido de cério dopado com 20% de gadolínio (5,423Å) (BRAUER,1954), apenas a amostra DS-5% apresentou parâmetro de rede menor. O resultado de parâmetro de rede maior para a maioria das amostras deve se dar pela adição de samário, que possui raio iônico maior do que o gadolínio. Para o caso da amostra DS-5%, o efeito da contenção da expansão da célula unitária se mostrou mais contundente.

Quanto ao processo de densificação, obteve-se densidade relativa média superior a 90% para todas as amostras. Para as amostras de codopagem de samário (PE-Sm e DS-Sm), e de maior dopagem extra de Terras Raras (PE-5% e DS-5%), o procedimento de dopagem sólida resultou em amostras mais densas (DS-Sm e DS-5%), fato mais evidente na amostra de maior dopagem extra de Terras Raras. Com exceção da amostra PE-5%, todas as outras amostras apresentaram densidade relativa superior a 94%, densidade considerável por parte da literatura como necessária para uso em células a combustível. (DURAN,2004)(LEE,2006)

Quando os valores de densidade relativa obtidos são comparados com os resultados de tamanho de partícula apresentados na Tabela 4, é possível observar que a amostra que apresentou maior tamanho de partícula, PE-5%, ou seja, o material em pó de maior granulometria, foi também aquela que apresentou pior densificação.

Quando observadas as amostras com menor tamanho de partícula, DS-Sm, DS-5% e PE-1,8%, estas foram também as amostras com melhor densificação quando comparadas com as demais amostras.

4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - MET

O pó das amostras sinterizadas foi avaliado em através da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), para observar o tamanho dos cristalitos obtidos e as características morfológicas das partículas, formado pelos aglomerados de cristalitos.

As menores partículas que puderam ser observadas durante a MET possuíam dimensões superiores a 350nm. Ainda assim, a maior parte do material observado apresentava dimensão bem maiores, concordando com os valores obtidos através da Análise Granulométrica. Assim, as partículas obtidas são formadas por grande quantidade de cristalitos, ou seja, houve uma grande tendência de estas formarem grandes aglomerados com centenas de cristalitos. A Figura 27 a seguir apresenta exemplo de uma das menores partículas que foram observadas:

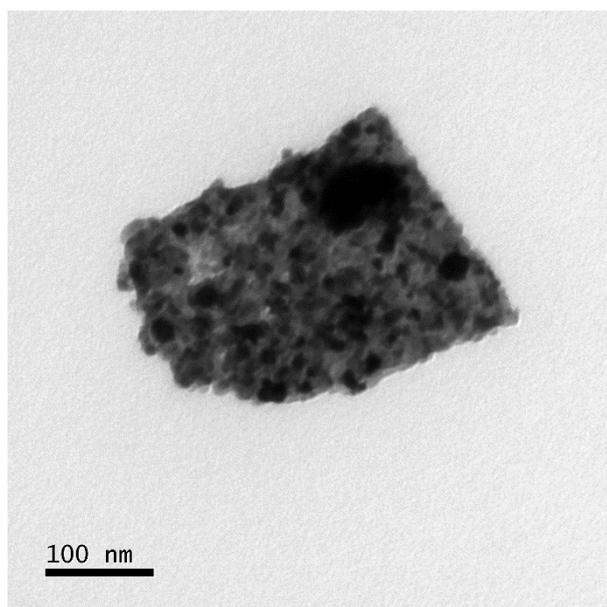


Figura 27: MET de partícula da amostra DS-Sm

Através das imagens de MET, foi realizada a medição de tamanho dos cristalitos. A Tabela 7 apresenta o resumo dos resultados.

Tabela 7: Tamanho médio do cristalito observado por MEV

AMOSTRA	TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO(nm)
PE-Sm	12,651 ± 4,583
DS-Sm	8,932 ± 3,150
PE-1,8%	18,947 ± 6,056
PE-5%	11,108 ± 3,643
DS-1,8%	12,147 ± 3,032
DS-5%	7,732 ± 2,199

O tamanho médio do cristalito, medido através das imagens do MET foi de $12,646 \pm 5,7\text{nm}$. Este valor é aproximadamente 38% maior do que o valor médio do cristalito obtidos através das amostras que puderam ser avaliadas no DRX. A resolução obtida através do MET, assim como o formato das partículas, que se mostraram formadas por grandes aglomerados, proporcionaram a identificação e aferição principalmente de cristalitos maiores, tornando assim o tamanho médio dos cristalitos observados por MET maiores do que aqueles calculados pelo resultado do DRX.

Além de cristalitos formando grandes aglomerados, a avaliação do MET permitiu observar a presença de porções disformes de material, onde nestas regiões, não era possível observar claramente a formação de cristalitos, além de apresentar formas com contornos maiores com formatos irregulares. A Figura 28, da amostra PE-Sm apresenta uma destas regiões.

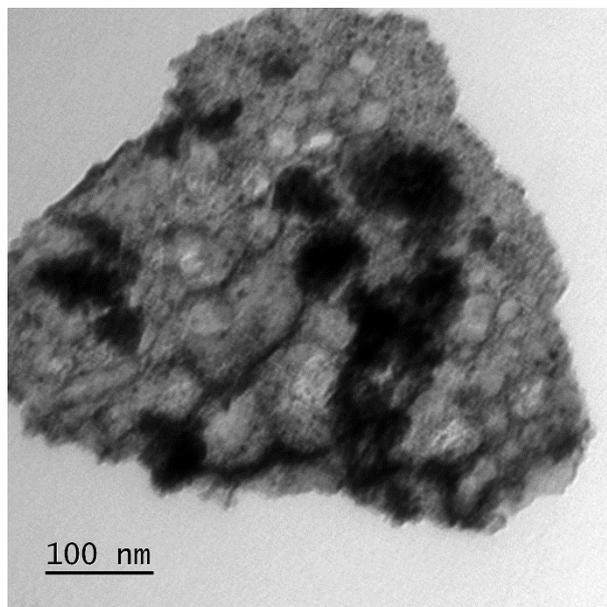


Figura 28: MET de partícula da amostra PE-Sm apresentando estrutura irregular

A região mais escura da Figura 28 não apresenta formato definido, aparentando a formação de regiões maiores circulares sobre os cristalitos. No objetivo de obter imagens que proporcionassem a observação clara e definida de cristalitos, tal estrutura não singular e não compreendida, foi inicialmente negligenciada. Entretanto, estrutura similar foi posteriormente observada quando avaliados os pós de material não calcinado, como observado na Figura 29.

Diante das mudanças ocorridas durante o processo de preparo das amostras PE-1,8% e PE-5% durante o processo de secagem, onde estas foram preparadas no mesmo momento, em mesmas condições, onde a primeira apresentou grande aumento de volume (*puff*), enquanto a outra apresentou a expansão volumétrica condizente com as outras amostras, ambos os materiais foram avaliados através do MET antes mesmo do processo de moagem que levasse a calcinação.

Na amostra PE-1,8%, foram observadas regiões com grandes porções de cristalitos aglomerados, ou seja, partículas. Nestes, é possível observar claramente o contorno dos cristalitos, e poucas regiões turvas e confusas, sem aparentar a presença de possíveis impurezas. A Figura 29 a seguir mostra que ainda antes da

calcinação, ocorreu a formação de cristalitos de óxido de cério, e uma considerável eliminação de fuligens e resíduos do procedimento de síntese.

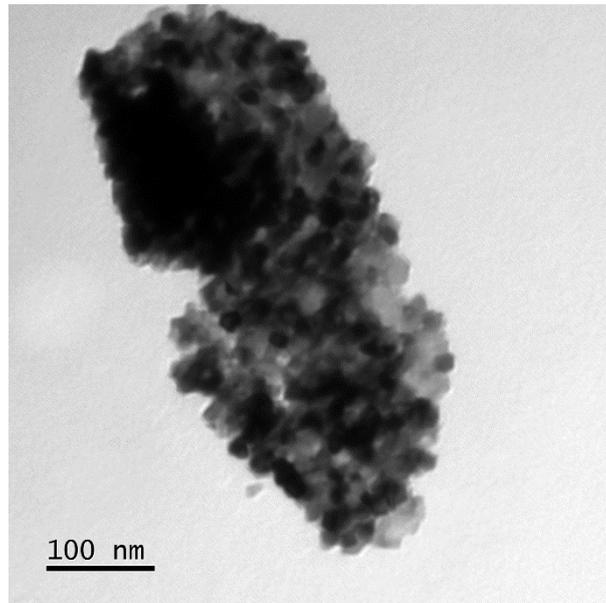


Figura 29: MET da amostra PE-1,8% previamente ao procedimento de calcinação

Para a amostra PE-5% entretanto, que apresentou uma expansão volumétrica diminuta, assim como todas as outras amostras sintetizadas, com exceção da amostra PE-1,8%, a avaliação do MET do pó pré-calcinado apresentou porções disformes, onde havia pouca ou nenhuma presença de cristalitos formados. Nestas porções, é possível observar a presença de regiões mais escuras, interligadas, e com geometria arredondada, similar aquelas pequenas porções observadas na Figura 28. A Figura 30 a seguir apresenta uma porção de matéria onde é possível observar tal estrutura disforme no material em pó avaliado.

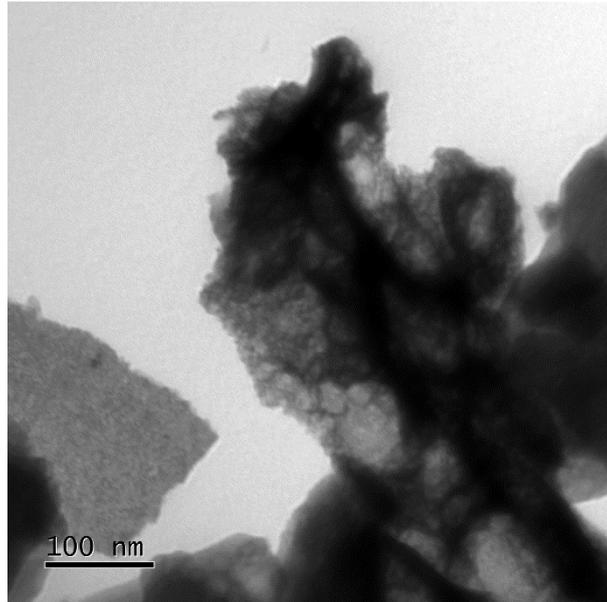


Figura 30: MET da amostra PE-5% previamente ao procedimento de calcinação

No material pré-sinterizado, a amostra PE-5% apresentava em sua composição uma quantidade de fuligem e resina polimérica tal que sua eliminação resultou em uma perda de massa superior a 30%. Já a amostra PE-1,8% deveria possuir uma quantidade consideravelmente menor de tal material, uma vez que sua perda de massa foi consideravelmente menor durante a calcinação. A Figura 30 provavelmente apresenta a presença de tal porção que seria eliminada durante a calcinação, formada pela resina polimérica seca após o procedimento de secagem, uma vez que está se fez presente em grande quantidade na amostra PE-1,8%, que possuía bastante deste material a ser eliminado na calcinação, enquanto foi pouco perceptível na amostra PE-1,8%, amostra na qual houve pouca perda de massa na calcinação.

Considerando tal porção um indício de presença de resina polimérica seca, a Figura 28 pode indicar que tal resina ainda se encontra presente, em menor quantidade, em materiais já calcinados, indicando que o procedimento de eliminação deste material não foi completamente concluído durante o procedimento de calcinação.

4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Após a sinterização dos corpos de prova (*pellets*), as amostras foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Procura-se a obtenção de materiais como boa densificação com menor quantidade de poros, que proporcionam regiões de maior resistividade quanto a condutividade iônica.

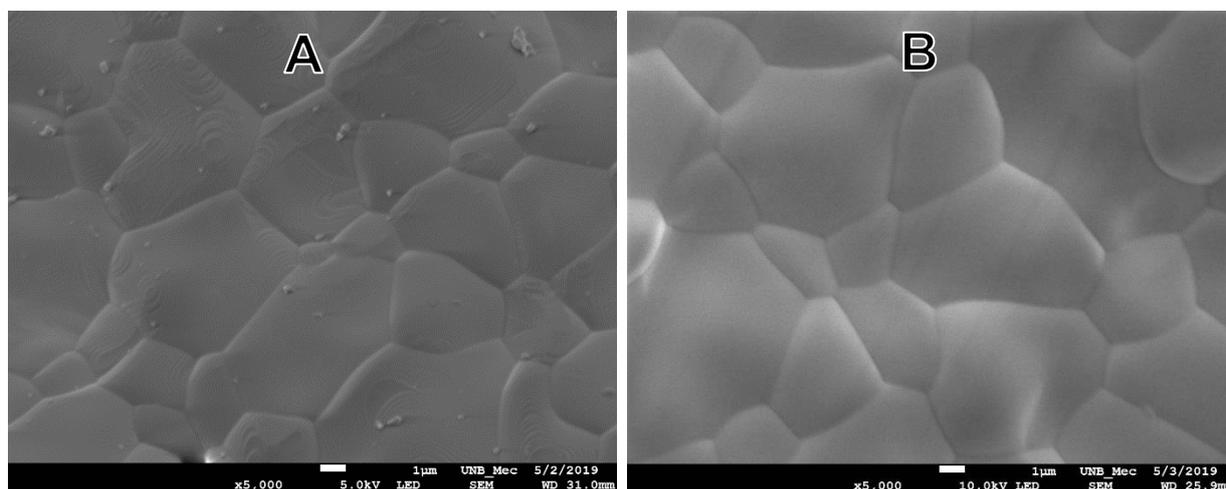


Figura 31: MEV da superfície das amostras a) PE-Sm b) PE-5%

A Figura 31 apresenta a microscopia da superfície das amostras PE-Sm e PE-5%. Todas as amostras apresentaram superfície plana, com baixa quantidade de poros. A homogeneidade da superfície e a baixa incidência de poros superficiais são resultados da alta temperatura e longo tempo de sinterização, utilizados para alcançar a densidade relativa desejada superior a 90%. Para obter tal densificação, fez-se necessário tempo de sinterização longo com manutenção longa patamar de temperatura superior, o qual resultou em grãos de dimensões avantajados, com valores médios de $5,06\mu\text{m}$ ($\pm 2,39\mu\text{m}$).

As amostras não apresentaram uma tendência lógica de tamanho de grão. As amostras PE-Sm, PE-5% e DS-1,8% apresentaram a média do tamanho de grão inferior a $5\mu\text{m}$, enquanto as amostras DS-Sm, DS-5% e PE-1,8% apresentaram a média do tamanho de grão superior a $6\mu\text{m}$. Ainda assim, todas as amostras apresentaram grande tamanho de grão. A Figura 32 apresenta o histograma estatístico do tamanho de grãos das amostras PE-Sm e DS-Sm.

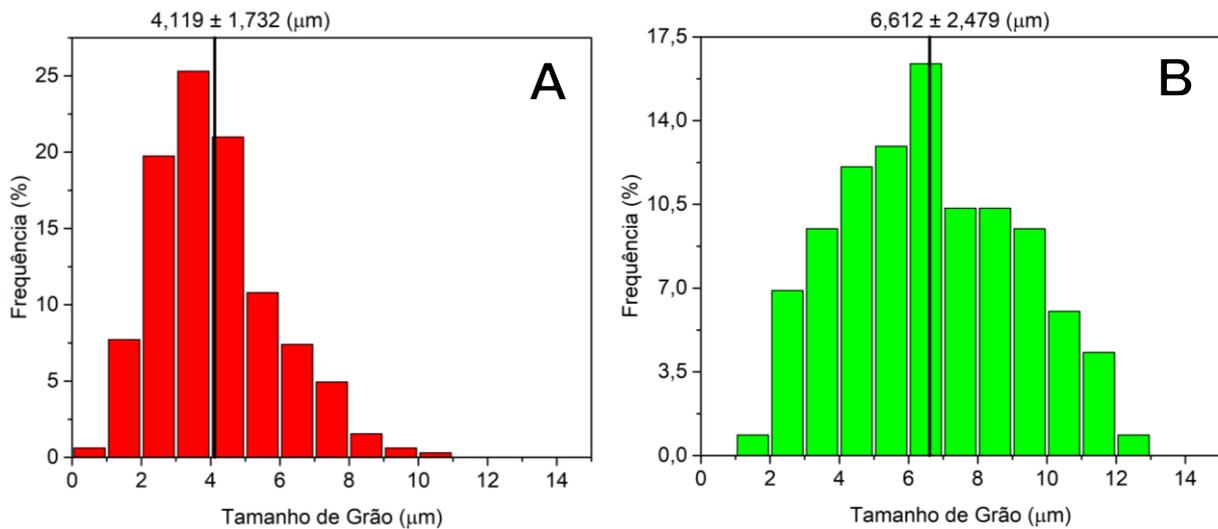


Figura 32: Histograma do tamanho de grão das amostras a) PE-Sm b) DS-Sm

As amostras que apresentaram menor tamanho médio de grão apresentaram grãos com menor distribuição do tamanho de grão, como a amostras PE-Sm (vermelha) apresentada. Para esta, foi observado o tamanho médio de grão de $4,119\mu\text{m}$. Já as amostras que alcançaram maior tamanho médio de grão apresentaram maior distribuição no tamanho dos grãos, assim como a amostras DS-Sm (verde). O valor médio do tamanho de grão desta foi de $6,612\mu\text{m}$.

Utilizando parâmetros de sinterização próximos aqueles utilizados nesta pesquisa, como método Pechini de sintetização e rampa de sinterização em duas etapas, DAZA (2017) obteve em sua amostra $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,9}$, valor médio de tamanho de grão de $3,65\mu\text{m}$ ($\pm 1,75\mu\text{m}$), onde alcançou densidade relativa de 97,05%. A principal diferença em questão foi o tempo de manutenção no segundo patamar da rampa de sinterização (1650°C).

Em sua pesquisa, ALI(2017), através de método de síntese de dopagem sólida com óxido, para obter em sua amostra $\text{Ce}_{0,80}\text{Sm}_{0,10}\text{Er}_{0,05}\text{Ba}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ uma densidade relativa de 89%, precisou também realizar a sinterização de suas amostras em alta temperatura (1600°C), por extenso período de sinterização (6 horas). O gradual aumento de temperatura em sua pesquisa resultou em superfície uniforme e quase isenta de poros. Entretanto, também resultou em crescimento de tamanho de grão, alcançando a média de $11 \mu\text{m}$.

Já BOŠKOVIĆ (2010), através de procedimento modificado glicina/nitrato, obteve densidade relativa de 95,14% em óxido $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,01}\text{Gd}_{0,01}\text{Y}_{0,18}\text{O}_{2-\delta}$ com sinterização a 1500°C por apenas 1 hora, enquanto obteve grãos com tamanhos

nanométricos. Em outro experimento, verificou que a diminuição de carga de prensagem, de 225MPa para 130MPa resultou em uma melhora que chegou ao aumento de 81% para 89% na densidade relativa de sua amostra $Ce_{0,8}Nd_{0,01}Sm_{0,015}Gd_{0,025}Dy_{0,04}Y_{0,05}Yb_{0,06}O_{2-\delta}$, e melhora de 97% para 99% na densidade relativa para composição $Ce_{0,8}Sm_{0,08}Gd_{0,12}O_{2-\delta}$.

A decisão de tomar como temperatura de sinterização aquela que proporcionasse a todas as amostras densidade relativa mínima de 90% proporcionou densificação ainda maior a algumas amostras, favoreceu diretamente o crescimento do grão para todas essas. Fica claro que diferentes procedimentos de síntese, assim como composição, são fatores que alteram as propriedades do material, assim como suas características para procedimento de sinterização. A necessidade para escolha de tal procedimento se deu pela baixa densificação das amostras de dopagem sólida em outras temperaturas realizadas. Materiais sintetizados por procedimento de dopagem sólido, comumente através da mistura de óxidos sólidos, requerem maiores temperaturas de sinterização (ARABACI,2017).

Apesar de todas as amostras apresentaram características superficiais densas, pela ausência de poros, as amostras que passaram por procedimento de dopagem sólida (DS-Sm, DS-1,8% e DS-5%), apresentaram estruturas em forma de discos em sua superfície. Estas não se encontram em toda área superficial das amostras, mas só foram encontradas nas amostras de procedimento de dopagem sólida. A Figura 33 a seguir mostra um exemplo da região diferenciada da superfície destas amostras.

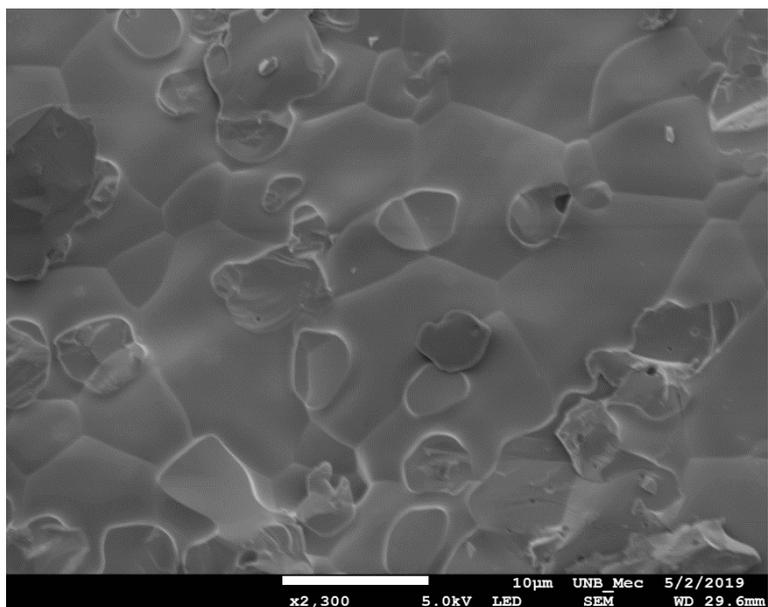


Figura 33: MEV da superfície da amostra DS-Sm

Nestas amostras, a regularidade da superfície foi alterada, em algumas regiões, por estruturas não uniformes, que descaracterizam a superfície lisa dos grãos. As estruturas em forma de disco que puderam ser observadas apenas nas amostras de dopagem sólida claramente são efeitos do próprio processo. O objetivo do procedimento é distribuir o precursor sólido homogeneamente através de agitação mecânica, e que a dopagem ocorra por difusão durante o tratamento térmico. Ainda assim, mesmo em material após tratamento térmico e sinterização, estruturas físicas singulares foram observadas na superfície destas amostras. A Figura 39 adiante apresenta uma análise química que foi realizada por EDS, para tentar identificar estes pontos através da distribuição química por mapeamento.

A densificação das amostras, apresentado na Tabela 6, indica que as amostras apesar de aparentarem completa densificação após análise de suas superfícies, possuem falhas que inviabilizam a densificação completa. A Figura 34 apresenta a extremidade de uma face de uma das amostras, diante de uma superfície de fratura. É então possível observar que o procedimento de densificação proporcionou alta densificação, principalmente na parte externa, mas que resultou ainda em porosidade fechada na parte interna.

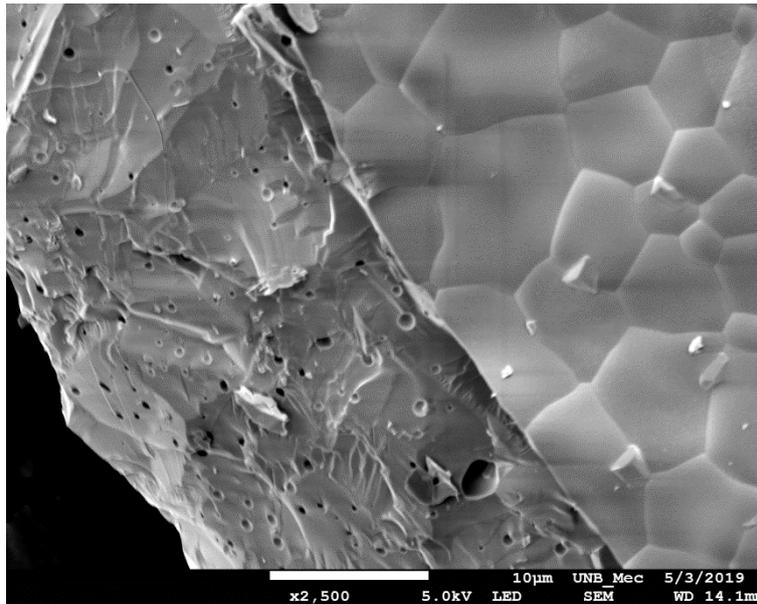


Figura 34: Região de borda da amostra DS-5% entre superfície e face de fratura

Para a amostra DS-5%, que apresentou porosidade de aproximadamente 1%, é possível observar que a presença desta porosidade encontrasse claramente na parte interna da amostra. Nela a sinterização proporcionou alta densificação e formação de porosidade fechada. Na imagem, é possível perceber que há uma distribuição no tamanho dos poros, havendo em sua maioria poros pequenos inferiores a $1\mu\text{m}$, enquanto é possível observar a presença de poro maior que este tamanho. Já para a superfície da amostra, a sinterização foi responsável pela eliminação dos poros através do crescimento dos grãos. O crescimento dos grãos e engrossamento de seus contornos podem ter dificultado a densificação das amostras, principalmente para a amostra PE-5%, que apresentou aproximadamente 10% de porosidade.

Para as amostras de dopagem extra de Terras Raras por dopagem sólida, a imagem da fratura apresentou porosidade semelhantes entre as amostras de dopagem 1,8 e 5% de Terras Raras, considerando seus valores de 3,4% e 1,2% de porosidade, respectivamente, como apresentado na Figura 35.

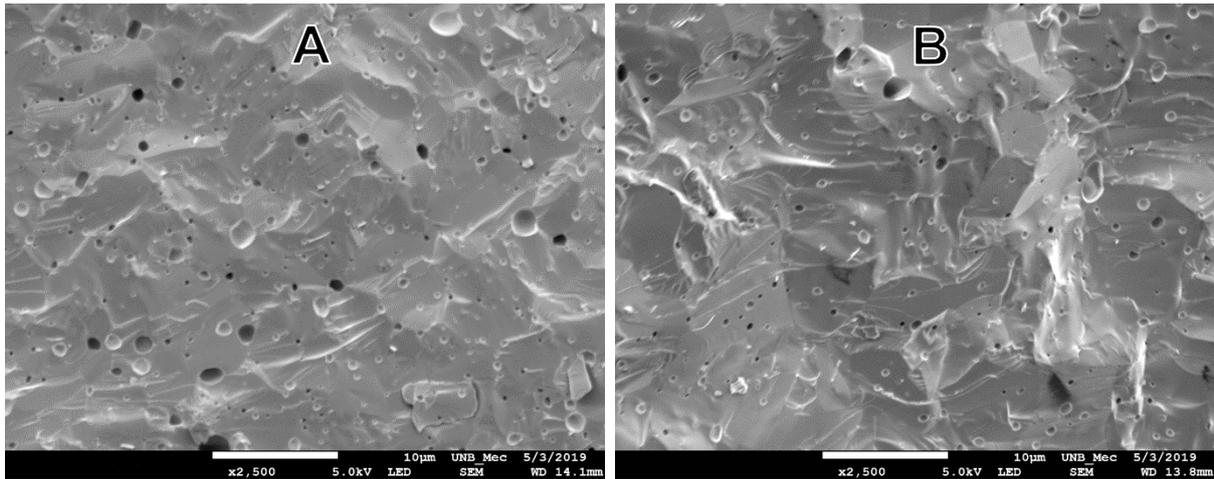


Figura 35: MEV da superfície de fratura das amostras a) DS-1,8% b)DS-5%

Entre as amostras de dopagem extra Pechini, as amostras PE-1,8% e PE-5% apresentaram uma considerável diferença entre tamanho e quantidade de poros, em acordo com os resultados observados de densificação, onde a amostra PE-5% chega a apresentar um resultado de aproximadamente 10% de porosidade, enquanto a amostra PE-1,8% apresentou porosidade de aproximadamente 2,1%.

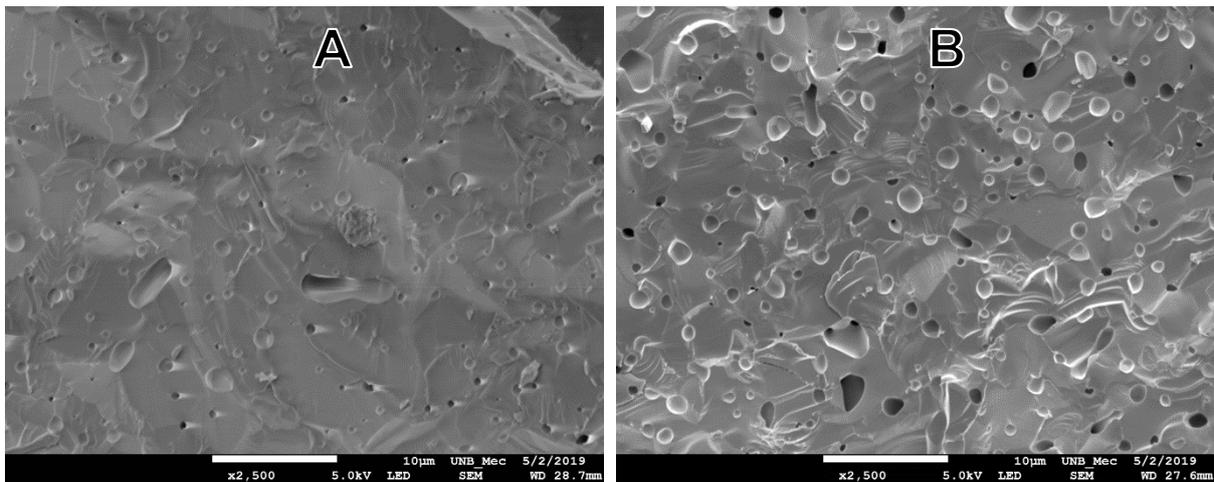


Figura 36: MEV da superfície de fratura das amostras a) PE-1,8% b) PE-5%

A amostra PE-1,8% apresentada na Figura 36, assim como as amostras apresentadas na Figura 35, apesar de apresentar alguns poucos poros maiores e mais alongado, possui em sua maioria poros pequenos isolados, menores que 1µm, resultado de sua alta densificação. Já a amostra PE-5%, amostra esta que apresentou menor densificação, exibiu uma quantidade maior de área porosa, com poros maiores e por vezes conectados. Diante dos resultados prévios de ambas as amostras, a avaliação de TGA/DSC também apresentou situações distintas entre ambas as

amostras. Enquanto a amostra PE-1,8% eliminava apenas uma pequena fração de sua massa total durante avaliação térmica até a temperatura de 600°C, a amostra PE-5% apresentou uma grande perda de massa em temperatura inferior a primeira, e pequena eliminação a temperaturas mais elevadas. Pode existir a possibilidade que o processo de calcinação da amostra PE-5% não tenha sido suficiente para eliminação de resíduos poliméricos e fuligens do procedimento de síntese Pechini, questão observada a partir dos resultados do MET do pó pré-calcinado, apresentado na Figura 30, resultando na eliminação deste material residual durante o processo de sinterização, onde temperaturas superiores foram alcançadas, possibilitando sua eliminação, produzindo assim um material com maior porosidade interna.

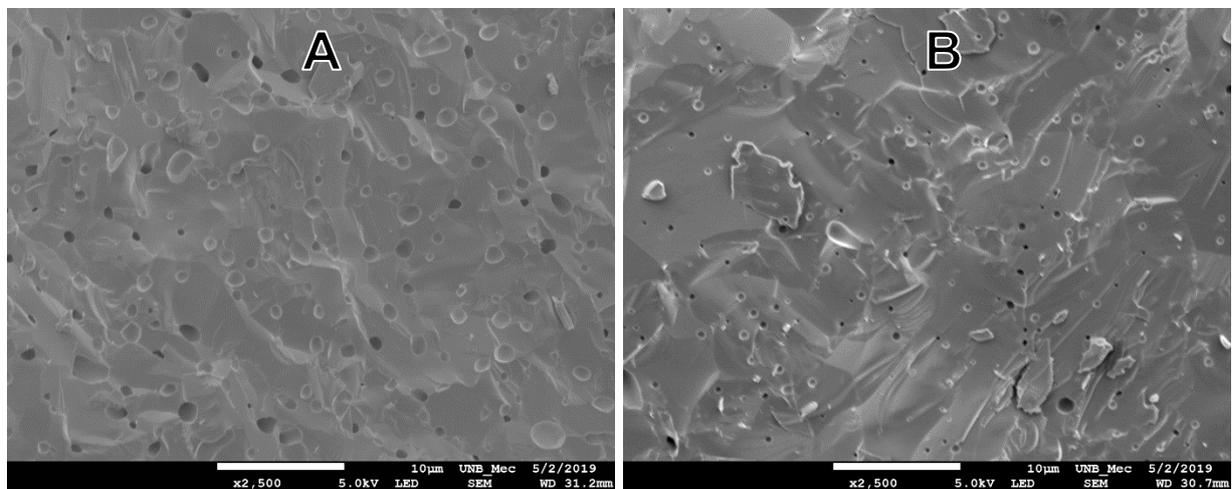


Figura 37: MEV da superfície de fratura das amostras a)PE-Sm b)DS-Sm

Apesar da baixa porosidade média, de aproximadamente 3%, a amostra PE-Sm apresentou grãos maiores, mas em quantidade inferior e sem apresentar poros conectados como a amostra PE-5%. Enquanto a amostra DS-Sm apresentou os poros pequenos e separados assim como as amostras dopagem sólida extra e PE-1,8%.

Não é possível assinalar uma afinidade entre as amostras PE-Sm e PE-5%, que apresentaram superfícies de fratura com maior porosidade. Para todas as amostras com dopagem sólida obtiveram baixa porosidade porcentual e apresentaram resultado concordantes na imagem da fratura, ainda que o material utilizado no início do processo de preparo das amostras DS-1,8% e DS-5% seja o mesmo da amostra PE-Sm. Para a amostra PE-5%, a quantidade de dopagem extra de Terras Raras por dopagem Pechini não aparenta ser a causa da menor densificação, pois o mesmo não ocorreu na amostra de dopagem sólida DS-5%.

Considerando que todas as amostras foram preparadas e sinterizadas nas mesmas condições, é ainda preciso investigar o possível motivo para obtenção de resultados diferente para ambas as amostras.

4.6. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

O processo Pechini de dopagem ocorre de tal maneira que se busca uma dopagem homogênea distribuída. Já o processo de dopagem sólida ocorre de maneira que o material é distribuído de maneira considerada uniforme, pela movimentação constante durante a secagem, onde a dopagem finalmente ocorre durante tratamento térmico, através de difusão de material ativado pelo aquecimento. O EDS foi utilizado para verificar, nas amostras, se houve realmente a distribuição homogênea dos dopantes para ambos os processos de dopagem, e observar se há diferenças na distribuição dos elementos químicos dopantes quando preparado em ambos os processos. A condição observada na Figura 33, onde estruturas irregulares foram observadas na superfície das amostras de dopagem sólida também foram avaliadas, para verificar a possível composição ou concentração de dopantes especificamente nestas estruturas.

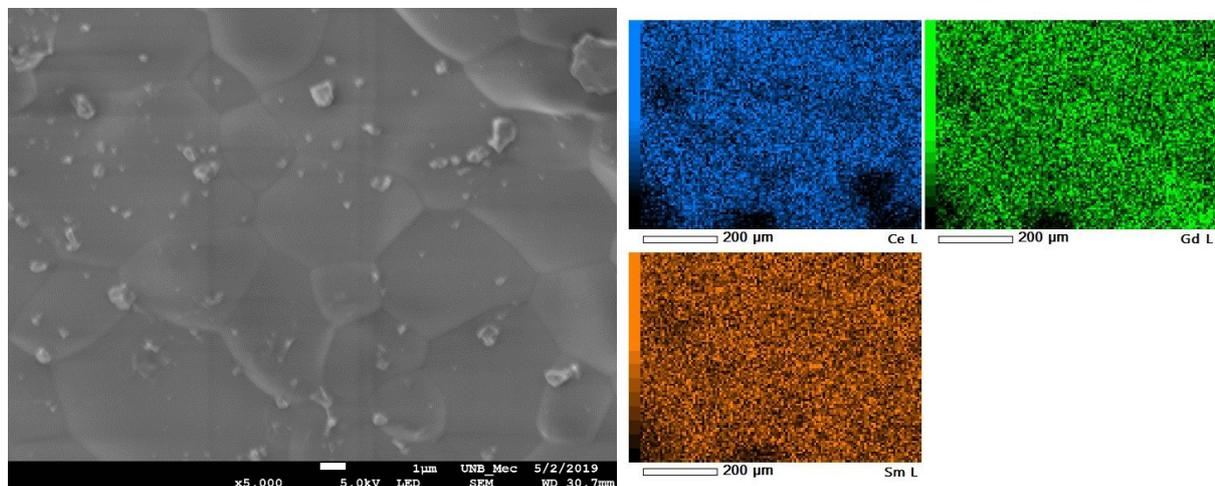


Figura 38: EDS da superfície da amostra PE-Sm

A Figura 38 apresenta o local da superfície da amostra avaliada, com a representação em cores do mapeamento químico da distribuição espacial dos elementos na amostra (*mapping*). A distribuição do cério e representada pela cor azul, gadolínio por verde, e samário pela cor laranja. Observa-se que o procedimento Pechini utilizado para obtenção do óxido proporcionou uma distribuição dos

elementos na amostra. Embora o mapping apresente regiões de menor concentração de elementos, causado por irregularidades na amostra, é possível destacar que se obteve êxito na síntese de material homogêneo.

Para observar o caso apresentado na Figura 33, o mesmo procedimento foi realizado com amostra de procedimento de dopagem sólida. A amostra DS-Sm apresentou regiões onde estruturas em forma de discos estava presente em partes da superfície da amostra. A Figura 39 a seguir apresenta a região avaliada e o resultado do mapping na mesma.

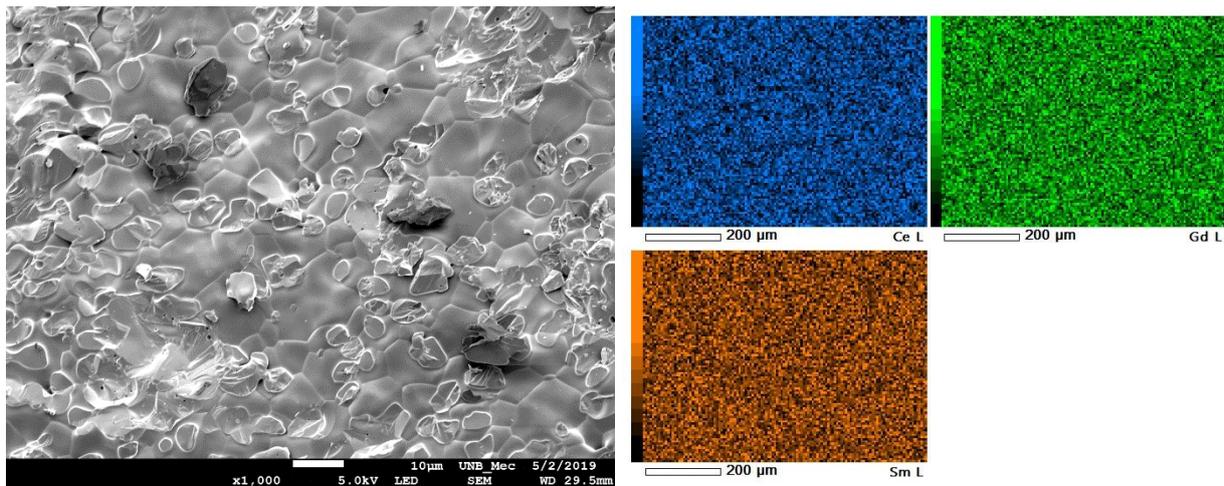


Figura 39: EDS da superfície da amostra DS-Sm

O mapping da região superficial apresentou uma completa distribuição dos elementos avaliados. Não é possível observar em tal distribuição uma concentração ou ausência de qualquer um dos elementos avaliados ao longo de toda a superfície. Tanto o dopante principal, gadolínio adicionado por método Pechini, quando o codopante, adicionado por dopagem sólida, apresentaram-se igualmente homogêneamente distribuídos, sem que fosse possível identificar qualquer distinção em suas concentrações. É possível que a difusão do material e sua concentração seja tal que o método EDS de amostra sinterizada em MEV possa não ser a melhor técnica para buscar identificar tais formações ocasionadas pela dopagem sólida.

As amostras com dopagem extra de Terras Raras apresentaram resultados semelhantes aqueles observados nas amostras de codopagem de samário. As amostras de dopagem Pechini apresentaram distribuição homogênea dos elementos, assim como as amostras de dopagem sólida, ainda que houvesse a formação de estruturas em forma de discos, como ocorreu na amostra DS-Sm. A Figura 40 apresenta o mapping da região da fratura da amostra de dopagem sólida DS-1,8%.

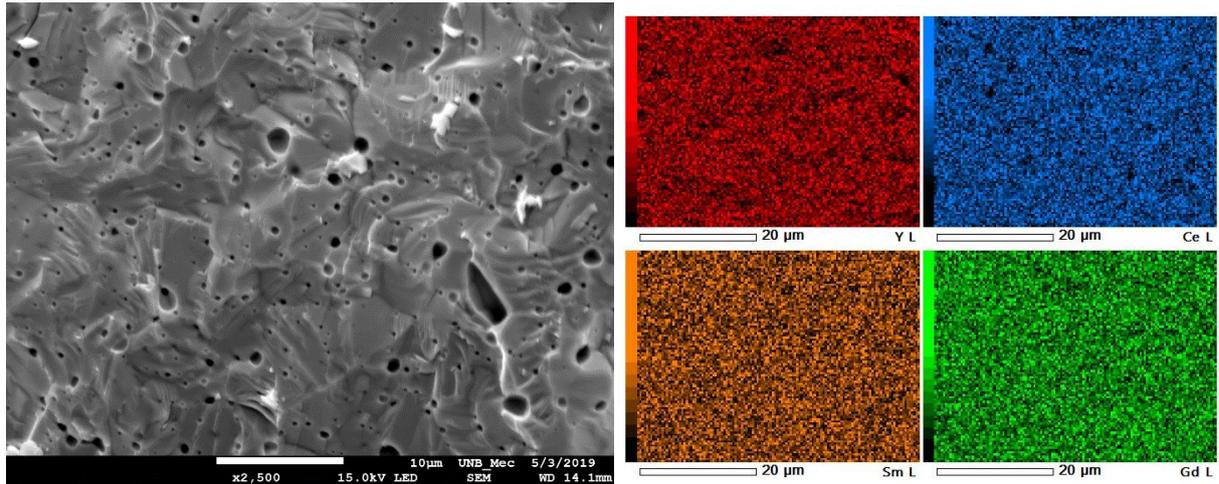


Figura 40: EDS em fratura da amostra DS-1,8%

Em região de grande concentração de poros da amostra de dopagem extra sólida DS-1,8%, foi avaliado a distribuição dos elementos cério, gadolínio, samário, e ítrio, destacado em vermelho, este último representando os elementos dopantes de terras raras. Da mesma maneira que ocorreu na superfície, assim como nas amostras de sem dopagem extra Terras Raras, ou aquelas onde as Terras Raras foram introduzidas por dopagem extra Pechini, a superfície de fratura apresentou uma distribuição homogênea de todos os elementos químicos. Não houve a tendência de formação de porosidade em regiões de alta concentração de qualquer elemento, tendo em vista que a dopagem aparenta ter alcançado uma completa distribuição.

Em relação ao procedimento de síntese, tanto a dopagem Pechini quanto a dopagem sólida proporcionaram materiais com distribuição homogênea de todos os elementos dopantes. Entretanto, com o uso apenas desta técnica, não foi possível caracterizar as estruturas em forma de disco observadas na superfície das amostras de dopagem sólida.

4.7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A avaliação da resposta elétrica das amostras por Espectroscopia de impedância é apresentada inicialmente através do gráfico de Nyquist.

As amostras de codopagem de samário apresentaram impedância com fácil distinção quanto a contribuição entre impedância do grão e do contorno de grão.

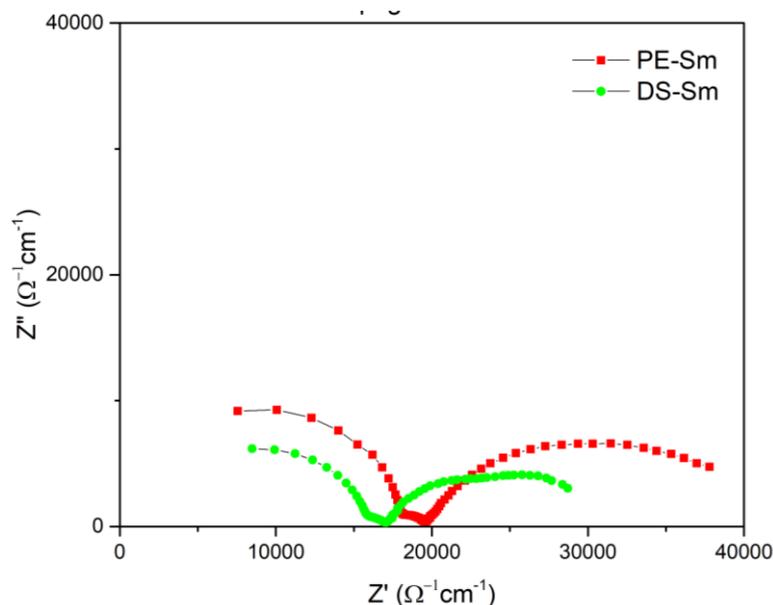


Figura 41: Espectroscopia das amostras de codopagem com samário a 390°C

Na avaliação das amostras de codopagem de samário a 390°C, observou-se menor impedância complexa para aquela preparada com processo de codopagem através de dopagem sólida. A valor observado para impedância total a amostra DS-Sm, de dopagem sólida, foi de aproximadamente 81% do valor para a amostra PE-Sm, de dopagem Pechini. A contribuição da impedância por parte do contorno de grão variou ao longo do tempo. Para amostra de dopagem Pechini, o valor da impedância do contorno do grão em razão da impedância total variou entre 16% até 9%, na maior temperatura avaliada. Para amostra de dopagem sólida, o valor desta razão foi entre 16% a 4%.

Tanto a impedância do grão como a impedância do contorno do grão apresentaram valores menores para a amostra preparada com dopagem sólida, tendo a impedância do contorno de grão contribuído menos para a impedância total para esta amostra. Tal contribuição menor da impedância do contorno de grão poderia ser esperada, uma vez que tal amostra apresentou maiores valores de tamanho de grão, assim, apresentando menos regiões de contorno de grão.

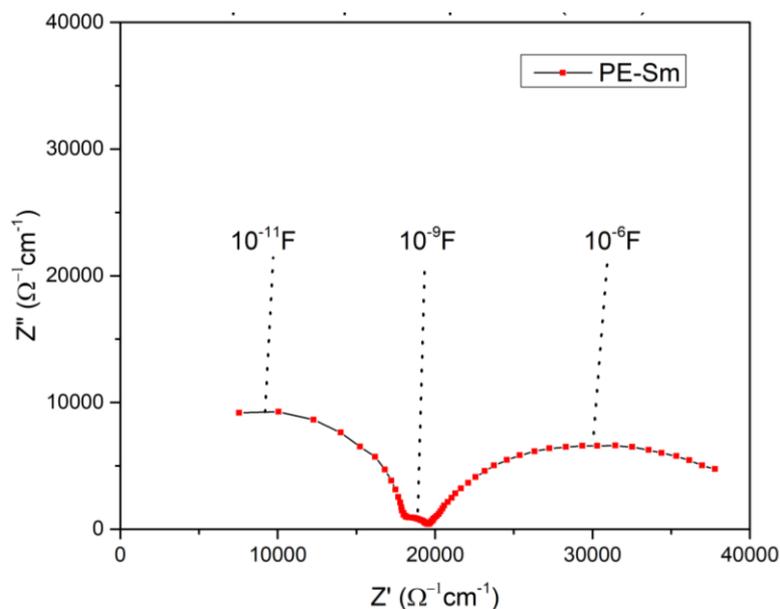


Figura 42: Capacitâncias apresentadas no gráfico de Nyquist (390°C)

Na Figura 42, são identificadas as capacitâncias calculadas para cada semicírculo do gráfico de Nyquist para a amostra PE-Sm a 390°C. Comparando os resultados obtidos com aqueles apresentados na Tabela 1, foram identificadas as impedâncias de interface eletrodo/amostra ($C \approx 10^{-6}\text{F}$), e impedância do contorno de grão ($C \approx 10^{-9}\text{F}$). Já para o semicírculo presente na região de maior frequência, o valor obtido foi diferente daquele proposto por IRVINE (1990). As amostras baseadas em óxido de cério preparadas, não apresentaram formação de fase secundária, sendo apenas observada a fase fluorita característica do óxido de cério. Assim, para as amostras apresentadas no presente trabalho, foi considerado o valor da capacitância para o grão o valor aproximado de 10^{-11}F . A mesma situação foi observada para a amostra PE-Sm.

Para as amostras de dopagem extra de Terras Raras, não foi possível a identificação individual das contribuições da impedância do grão e do contorno de grão. Em todos os casos, apenas uma pequena variação no primeiro semicírculo, próximo aquele referente a interface eletrodo/amostra. Estas amostras apresentaram tamanhos de grãos próximos aqueles apresentados nas amostras de codopagem de samário. Assim, entende-se que também nestas amostras, o principal responsável pela impedância em tais amostras continua sendo a impedância dos grãos.

A Figura 43 apresenta o resultado da espectroscopia de impedância para as amostras de dopagem extra através do método Pechini, PE-1,8% e PE-5%.

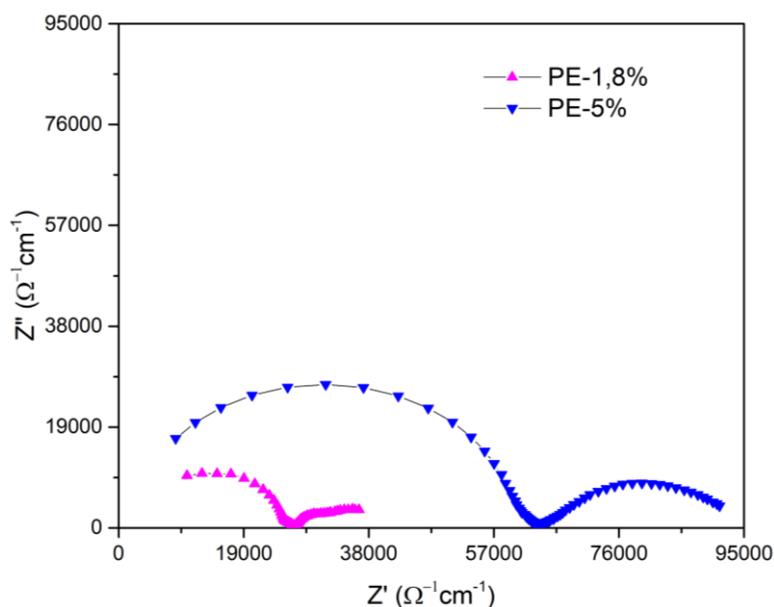


Figura 43: Espectroscopia das amostras de dopagem extra com Terras Raras por método Pechini a 390°C

Uma clara percepção que pode ser tomada ao analisar a Figura 43 é o crescimento da impedância total com a crescente presença de Terras Raras. Comparando os resultados com as amostras apresentadas na Figura 42 e entre si, tanto a amostra PE-1,8% e PE-5% apresentaram um aumento da impedância, em destaque para a última. A amostra PE-5%, com maior concentração de Terras Raras, apresentou impedância com valor 133% maior em comparação com a amostra PE-1,8%.

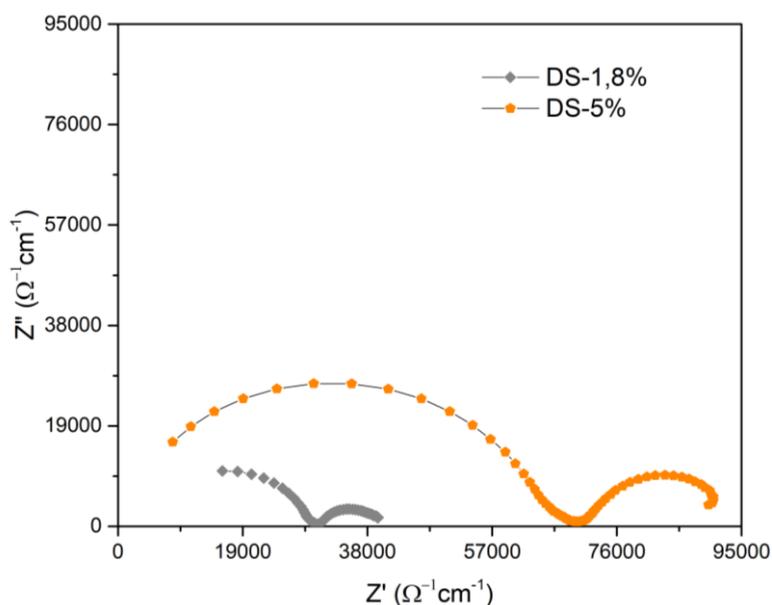


Figura 44: Espectroscopia das amostras de dopagem extra com Terras Raras por método de dopagem sólida a 390°C

A interpretação das impedâncias das amostras de dopagem extra de Terras Raras por dopagem sólida, apresentadas na Figura 44 são as mesmas aquelas apresentadas da Figura 43. A adição de terras raras proporcionou um valor de impedância para a amostra DS-5%, 141% maior do que a amostra DS-1,8%, confirmando que a adição de Terras Raras proporcionou aumento na impedância.

A Figura 45 apresenta o gráfico de impedância de todas as amostras, onde é possível observar a dimensão dos efeitos no aumento da impedância devido a adição de Terras Raras.

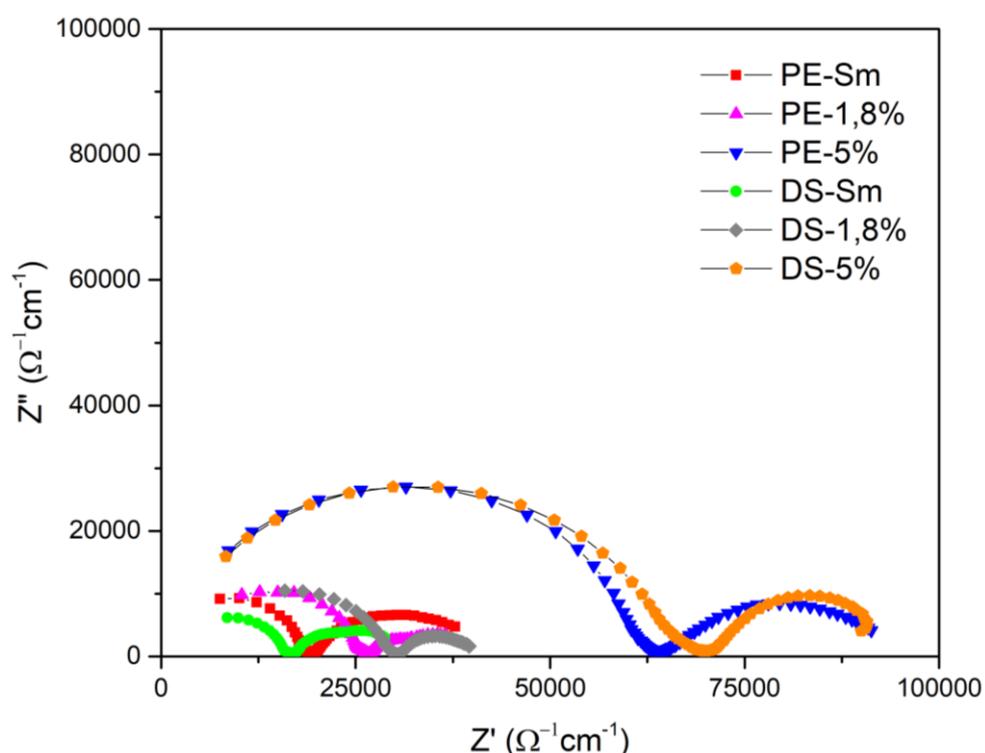


Figura 45: Espectroscopia de Impedância de todas as amostras a 390°C

Fica claro, pelos resultados apresentados na Figura 45, a divisão das amostras em 3 grupos, referentes ao resultado de impedância observados: No primeiro grupo, as duas amostras de codopagem de samário (Verde e Vermelho). O segundo grupo, com as amostras de dopagem extra com 1,8% de terras raras (Cinza e Rosa). E por fim, as amostras que apresentaram pior resultado, aquelas com dopagem extra de 5% de Terras Raras (Azul e Laranja). Entre as amostras de codopagem de samário, aquela sintetizada com codopagem através do procedimento sólido apresentou melhor resultado (Verde). Já para as amostras de dopagem extra de Terras Raras, aquelas preparadas por dopagem extra, via Pechini (Rosa e Azul) apresentaram resultados melhores, dentro de suas composições, na temperatura de 390°C.

Através do cálculo da condutividade, apresentado na equação (17), foi possível plotar o gráfico da Condutividade Total em função da temperatura.

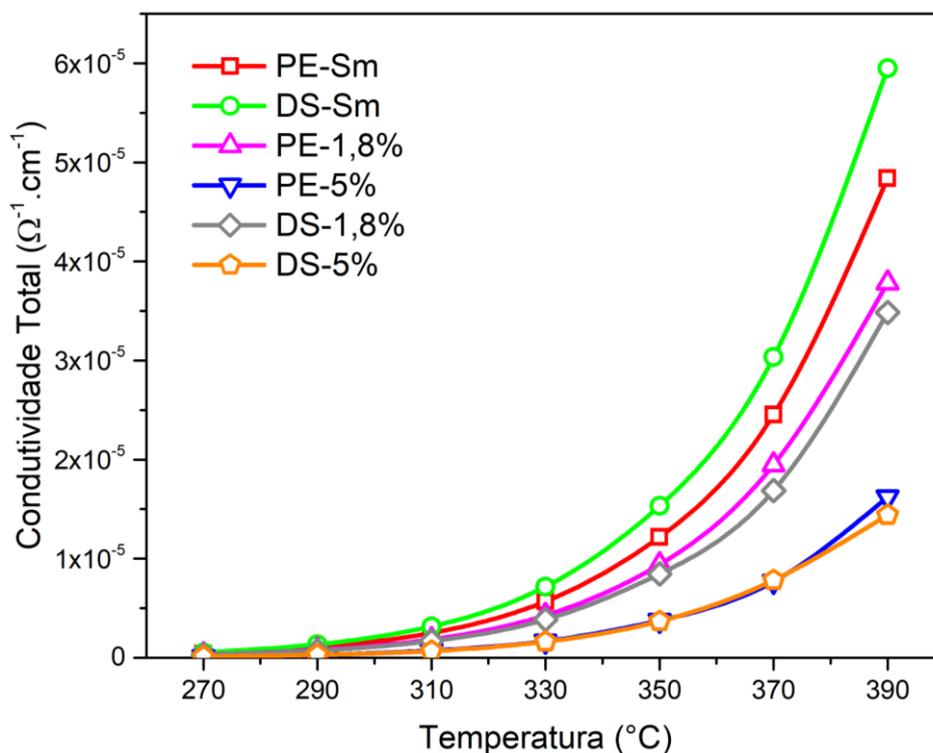


Figura 46: Condutividade Total das amostras em função da Temperatura

As tendências observadas na Figura 45 se confirmam na Figura 46, através da faixa de temperatura avaliada. Apenas as amostras de dopagem extra de 5% de Terras Raras, PE-5% e DS-5%, apresentaram comportamento consideravelmente similar ao longo de toda a faixa de temperatura avaliada, a não ser pela ligeira diferença observada apenas na última medição realizada a 390°C . Para todas as outras temperaturas, as amostras apresentaram condutividades análogas.

O comportamento apresentado através da análise dos resultados de DRX apresentaram a diminuição da expansão do parâmetro de rede, à medida que Terras Raras eram adicionadas. Apesar disso, o resultado da Espectroscopia de Impedância mostra que apesar de se diminuir as tensões elásticas na estrutura cristalina, que poderia favorecer a condutividade, os efeitos positivos não foram suficientes para obtenção de melhores resultados. A exceção é a amostra DS-Sm. Como observado por OMAR (2006), apenas a adequação do parâmetro de rede não é suficiente para necessariamente haver melhora no processo de dopagem. A natureza do dopante tem efeito mais intenso nos resultados.

Os resultados observados de condutância, quando linearizados para preparo do gráfico de Arrhenius, apresentaram a característica linear bem definida. Assim, foi possível realizar a extrapolação dos dados para obtenção de valores de condutividade em temperaturas acima daquelas utilizadas durante a Espectroscopia de Impedância.

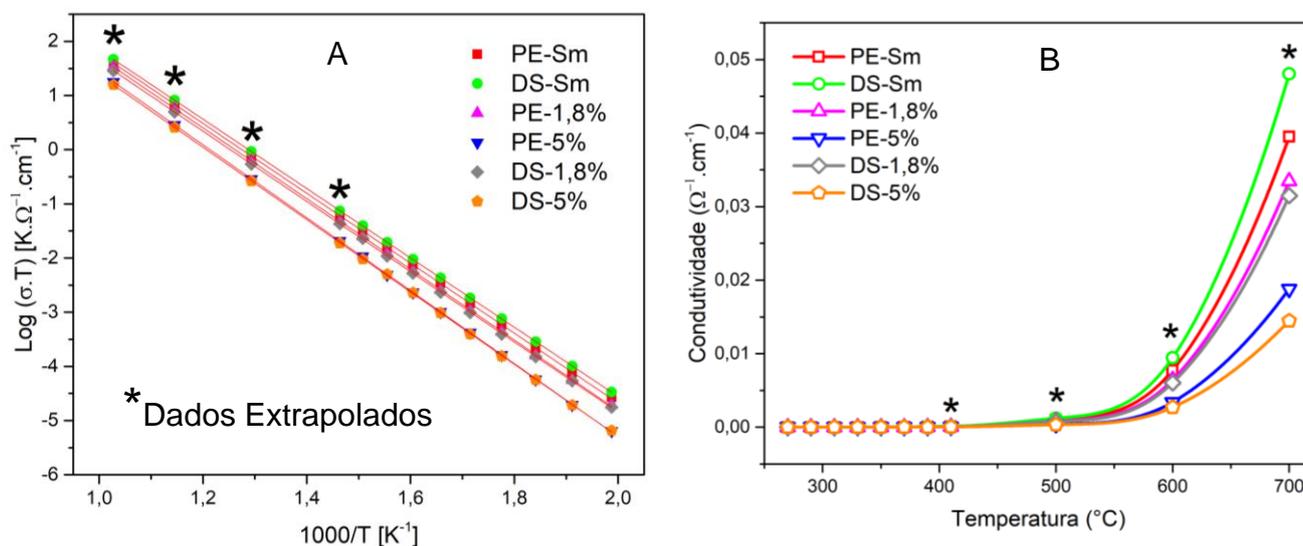


Figura 47: Resultado de condutividade analisados e extrapolados a) Gráfico de Arrhenius b) Gráfico de Condutividade Total

Os coeficientes obtidos a partir do gráfico de Arrhenius, assim como as energias de ativações calculadas, são apresentados na Tabela 8:

Tabela 8: Coeficiente Angular (α) e Energia de Ativação

AMOSTRA	COEFICIENTE LINEAR (α)	Energia de Ativação (eV)
PE-Sm	-6,41	1,272
DS-Sm	-6,40	1,270
PE-1,8%	-6,48	1,286
PE-5%	-6,72	1,334
DS-1,8%	-6,50	1,290
DS-5%	-6,60	1,309

Os resultados da condutividade obtida na maior temperatura a qual as amostras foram submetidas (390°C), assim como valores extrapolados a partir do gráfico de Arrhenius, são apresentados na Tabela 9

Tabela 9: Valores analisados e extrapolados de Condutividade

AMOSTRA	Condutividade $\times 10^{-2}$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]		
	390°C	600°C(*)	700°C(*)
PE-Sm	0,004839	0,7756	3,952
DS-Sm	0,005952	0,9458	4,806
PE-1,8%	0,003786	0,6445	3,349
PE-5%	0,001623	0,3385	1,879
DS-1,8%	0,003485	0,6029	3,149
DS-5%	0,001442	0,2700	1,447

O aumento da Energia de Ativação observado na Tabela 8 é condizente com os resultados obtidos por STEELE (1989), onde a adição de gradual de ítrio em óxido de cério dopado com gadolínio também apresentou diminuição do parâmetro de rede com evolução dos valores de Energia de Ativação.

Através dos resultados extrapolados a temperaturas superiores, como apresentado na Figura 47 e Tabela 9, é mais clara a constatação de que a adição de Terras Raras foi prejudicial a condutividade dos materiais, estando diretamente ligada à concentração do dopante nas amostras. Propriedades como a diminuição do parâmetro de rede, diminuindo a tensão elástica na estrutura cristalina, menor tamanho de partícula, e elevados resultados de densificação, não foram suficientes para obtenção de material com melhores características condutivas.

Assim, fica claro que o responsável pela diminuição da eficiência condutiva das amostras de dopagem extra de Terras Raras está principalmente nas propriedades inerentes ao próprio material, destacando-se o ítrio, principal componente do composto utilizado como precursor. Outros resultados da literatura também não apresentaram sucesso na tentativa de aperfeiçoamento de condutividade através de dopagem de cátions aliovalentes de raio iônico que proporcionassem a diminuição da expansão do parâmetro de rede, como em STEELE (1989) para adição de ítrio em óxido de cério dopado com gadolínio, e ANWAR(2018), que destaca como impróprio o uso de érbio como dopante. .

Anteriormente observado, a amostra DS-Sm não só apresentou uma diminuição na impedância do contorno de grão, mas também do grão. O mecanismo que proporcionou tal melhoria deve estar ligado as propriedades observadas em

destaca para amostra de dopagem sólida, como apresentado por RIESS (1981), onde através da dopagem sólida, há a formação de contornos de grãos ricos em dopante. LIU (2017) chegou a mesma conclusão ao observar os resultados obtidos através da dopagem sólida alternativa proposta em seu estudo, procedimento este utilizado para preparo da amostra DS-Sm

5. CONCLUSÕES

- Baseado no resultado das análises térmicas, foi definida neste trabalho a temperatura ideal (600°C) para a calcinação dos pós sintetizados, proporcionando a eliminação dos solventes e resina polimérica. O pico exotérmico próximo a 400°C indica a eficiência do processo de esterificação do processo Pechini.
- Os processos de síntese e moagem dos pós proporcionaram a obtenção de material com tamanho médio de partícula de $1,0474 \pm 0,6670\mu\text{m}$. Todas as amostras apresentaram resultado de densidade relativa, após sinterização, superior a 90%, valor adequado para a aplicação na confecção de eletrólitos sólidos.
- A avaliação por EDS apresentou uma distribuição homogênea dos dopantes em todas as amostras, indicando a eficiência dos métodos de síntese dos pós utilizados neste trabalho.
- A avaliação de difração de raio-x apresentou a eficácia dos métodos de síntese usados no presente trabalho, confirmando a obtenção da estrutura fluorita para todas as amostras, indicando a ocorrência de formação de solução sólida. A ausência de outras fases, e os efeitos de expansão da célula unitária, indicam o sucesso nas dopagens sem terras raras, através da substituição de cátions de cério ($\text{Ce}^{4+}=0,97\text{\AA}$) por cátions dopantes de maior raio iônico ($\text{Gd}^{3+}=1,053\text{\AA}$, $\text{Sm}^{3+}=1,079\text{\AA}$).
- A Espectroscopia de Impedância indicou o gradual aumento da impedância ligado diretamente à gradual adição de Terras Raras. Amostras com maior quantidade de terras raras apresentaram os menores valores de condutividade iônica ao apresentar maiores valores de resistividade e maiores valores de energia de ativação. Este efeito deve-se possivelmente a introdução de íons com menores raios iônicos com a adição de terras raras, principalmente o ítrio ($\text{Y}^{3+}=1,019\text{\AA}$), resultando em menores condutividades iônicas para amostras aditivadas com este material.
- Os resultados negativos para as amostras nas quais houve a adição de terras raras podem ter sido resultado da retenção da expansão da célula unitária, suprimindo a formação de largos canais de condutividade de íons de oxigênio, assim como a introdução de maior energia de ativação.
- Para a amostra DS-Sm, o procedimento de dopagem sólida, que proporciona maior concentração do dopante nas regiões externas do grão, favorece a melhora da condutividade iônica na região da superfície e interface dos grãos, diminuindo a impedância total, em destaque para a diminuição da impedância do contorno de grão.

6. REFERÊNCIAS

AHARINEJAD, S. H.; LAMETSCHWANDTNER, A. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy. In: Microvascular Corrosion Casting in Scanning Electron Microscopy. Springer, Vienna, 1992. p. 44-51.

ALI, SA Muhammed et al. Ce_{0.80}Sm_{0.10}Ba_{0.05}Er_{0.05}O_{2-δ} multi-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, v. 43, n. 1, p. 1265-1271, 2017.

ANDERSSON, David A. et al. Optimization of ionic conductivity in doped ceria. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 103, n. 10, p. 3518-3521, 2006.

ANWAR, Mustafa et al. Structural, optical and electrical properties of Ce_{0.8}Sm_{0.2-x}Er_xO_{2-δ} (x= 0–0.2) Co-doped ceria electrolytes. *Ceramics International*, v. 44, n. 12, p. 13639-13648, 2018.

ARABACI, Aliye. Effect of Er, Gd, and Nd co-dopants on the properties of Sm-doped ceria electrolyte for IT-SOFC. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 48, n. 5, p. 2282-2288, 2017.

ARTINI, Cristina et al. Structural features of Sm-and Gd-doped ceria studied by synchrotron X-ray diffraction and μ -Raman spectroscopy. *Inorganic chemistry*, v. 54, n. 8, p. 4126-4137, 2015.

ARUNKUMAR, P.; PREETHI, S.; BABU, K. Suresh. Role of iron addition on grain boundary conductivity of pure and samarium doped cerium oxide. *RSC Advances*, v. 4, n. 84, p. 44367-44376, 2014.

BASU, Suddhasatwa. Fuel cell science and technology. Anamaya Publishers, New Delhi, India, 2007.

BORGLUM, Brian P.; BESSETTE, Norman F. Electrode electrolyte interlayers containing cerium oxide for electrochemical fuel cells. U.S. Patent n. 6,139,985, 31 out. 2000.

BOŠKOVIĆ, S. et al. Preparation, sintering and electrical properties of nano-grained multidoped ceria. *Ceramics International*, v. 36, n. 1, p. 121-127, 2010.

BRAUER, Grading; GRADING, H. Über heterotype mischphasen bei seltenerdoxyden. I. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, v. 276, n. 5-6, p. 209-226, 1954.

BUTLER, V. et al. Dopant ion radius and ionic conductivity in cerium dioxide. Solid State Ionics, v. 8, n. 2, p. 109-113, 1983.

CALLISTER JR, William D.; RETHWISCH, David G. Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução; 7ª Ed. LTC Brasil, 2008

CHEN, Da-Jiang; MAYO, Merrilea J. Rapid Rate Sintering of Nanocrystalline ZrO₂- 3 mol% Y₂O₃. Journal of the American Ceramic Society, v. 79, n. 4, p. 906-912, 1996.

CHEN, I.-Wei; WANG, X.-H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. Nature, v. 404, n. 6774, p. 168, 2000.

CHEN, Lan et al. Size-related lattice parameter changes and surface defects in ceria nanocrystals. The Journal of Physical Chemistry C, v. 114, n. 30, p. 12909-12919, 2010.

CHEN, Shih-Yun et al. Spectromicroscopic evidence of interstitial and substitutional dopants in association with oxygen vacancies in Sm-doped ceria nanoparticles. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 16, n. 7, p. 3274-3281, 2014.

CHIAVERINI, Vicente. Metalurgia do pó. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001.

COBLE, Robert L. Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models. Journal of applied physics, v. 32, n. 5, p. 787-792, 1961.

CULLITY, Bernard Dennis. Elements of X-ray Diffraction. 2001.

DA SILVA, Angelus Giuseppe Pereira; JÚNIOR, Clodomiro Alves. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. Cerâmica, v. 44, n. 289, 1998.

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

DELMON, B.; DROGUEST, J. Some Mechanistic Features of the Amorphous Citrate Process. In: Fine Particles—Second Conference. Electrochemical Society, 1974. p. 242-55.

DIMESSO, Lucangelo. Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol-Gel Method, Preparation, Properties, and Applications. Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications, p. 1067-1088, 2018.

DIMITRIEV, Y.; IVANOVA, Y.; IORDANOVA, R. History of sol-gel science and technology. Journal of the University of Chemical technology and Metallurgy, v. 43, n. 2, p. 181-192, 2008.

DURAN, P. et al. Formation, sintering and thermal expansion behaviour of Sr-and Mg-doped LaCrO₃ as SOFC interconnector prepared by the ethylene glycol polymerized complex solution synthesis method. Journal of the European Ceramic Society, v. 24, n. 9, p. 2619-2629, 2004.

EDWARDS, Peter P. et al. Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future. Energy policy, v. 36, n. 12, p. 4356-4362, 2008.

ENERGY.GOV. Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. Fuel Cell Technologies Office. [201?]. Disponível em: <<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells>>. Acesso em 19 de ago. de 2019.

EROR, Nicholas G.; ANDERSON, Harlan U. Polymeric precursor synthesis of ceramic materials. MRS Online Proceedings Library Archive, v. 73, 1986.

ERTUĞ, Burcu. Sintering applications. ISBN 978-953-51-0974-7, 2013.

ETSELL, T. H.; FLENGAS, Spyridon N. Electrical properties of solid oxide electrolytes. Chemical Reviews, v. 70, n. 3, p. 339-376, 1970.

FANG, Zhigang Zak (Ed.). Sintering of advanced materials. Elsevier, 2010.

FU, Yen-Pei; CHEN, Sih-Hong; HUANG, Jyun-Jyun. Preparation and characterization of Ce_{0.8}M_{0.2}O_{2-δ} (M= Y, Gd, Sm, Nd, La) solid electrolyte materials for solid oxide fuel cells. International journal of hydrogen energy, v. 35, n. 2, p. 745-752, 2010.

FUDA, Kiyoshi et al. ¹⁷O NMR study of Y₂O₃-doped CeO₂. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 45, n. 11-12, p. 1253-1257, 1984.

GERMAN, Randall. Sintering: from empirical observations to scientific principles. Butterworth-Heinemann, 2014.

GOLDSTEIN, Joseph I. et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Third Edition, Springer, 2003.

HAUSNER, Henry Herman. Handbook of powder metallurgy. Chemical Publishing Co., Inc., New York, N. Y. 1973, 482 p, 1973.

HENCH, Larry L.; WEST, Jon K. The sol-gel process. Chemical reviews, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

HONG, Seong Jae; VIRKAR, Anil V. Lattice parameters and densities of rare-earth oxide doped ceria electrolytes. Journal of the American Ceramic Society, v. 78, n. 2, p. 433-439, 1995.

HWANG, Míriam Kasumi. Desenvolvimento, caracterização microestrutural e mecânica de cerâmicas de SiC aditivadas com alumina e óxidos de terras raras. Doutorado (Tese). São José dos Campos, 2006.

IDA, Takashi et al. Diffraction from small crystallites. Crystal Structure Analysis, Nagoya: Nagoya Institute of Technology, 2015.

INABA, Hideaki; TAGAWA, Hiroaki. Ceria-based solid electrolytes. Solid state ionics, v. 83, n. 1-2, p. 1-16, 1996.

IRVINE, John TS; SINCLAIR, Derek C.; WEST, Anthony R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. Advanced Materials, v. 2, n. 3, p. 132-138, 1990.

KEENAN, Michael J. et al. Comparison of bone density measurement techniques: DXA and Archimedes' principle. Journal of bone and mineral research, v. 12, n. 11, p. 1903-1907, 1997.

KELLY, Peter J.; ARNELL, R. Derek. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. Vacuum, v. 56, n. 3, p. 159-172, 2000.

KIDNER, Neil J. et al. The brick layer model revisited: introducing the nano-grain composite model. Journal of the American Ceramic Society, v. 91, n. 6, p. 1733-1746, 2008.

KILNER, J. A.; BROOK, R. J. A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides. *Solid State Ionics*, v. 6, n. 3, p. 237-252, 1982.

KILNER, J. A.; STEELE, B. C. H. Mass transport in anion-deficient fluorite oxides. New York: Academic Press, 1981.

KIM, Dae-Joon. Lattice parameters, ionic conductivities, and solubility limits in fluorite-structure MO₂ oxide [M= Hf⁴⁺, Zr⁴⁺, Ce⁴⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺] solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 72, n. 8, p. 1415-1421, 1989.

KINAST, Eder Julio. Refinamento estrutural com o método Rietveld: implementação e ensaios com o programa FullProf. 2000.

KOSACKI, I. et al. Ionic and Mixed Conductors. Vol. III (Eds.: TA Ramanayanan, WL Worrel, HL Tuller, AC Kandkar, M. Mogensen, W. Gopel), Electrochemical Society, Pennington, p. 631, 1998.

KUMAR, Suresh; MESSING, Gary L. Synthesis of barium titanate by a basic pH Pechini process. *MRS Online Proceedings Library Archive*, v. 271, 1992.

LARMINIE, James; DICKS, Andrew, Fuel cell systems explained. Chichester, UK: J. Wiley, 2003.

LEE, Gil-Yong et al. Properties of Cu, Ni, and V doped-LaCrO₃ interconnect materials prepared by pechini, ultrasonic spray pyrolysis and glycine nitrate processes for SOFC. *Journal of electroceramics*, v. 17, n. 2-4, p. 723-727, 2006.

LEE, Hyunsuk et al. A novel approach to preparing nano-size Co₃O₄-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. *Journal of Materials Chemistry*, v. 13, n. 10, p. 2626-2632, 2003.

LESSING, P. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.

LESSING, PA, Mixed-cation oxide powders via polymerization precursors, *Ceramic Bulletin*, v. 68, p.785, Issue 5, p.87-95, 1989.

LI, Liping et al. Solid solubility and transport properties of Ce_{1-x}Nd_xO_{2-δ} nanocrystalline solid solutions by a sol-gel route. *Journal of Materials Research*, v. 16, n. 11, p. 3207-3213, 2001.

LIU, Yanyan et al. Superionic conductivity of Sm³⁺, Pr³⁺, and Nd³⁺ triple-doped ceria through bulk and surface two-step doping approach. ACS applied materials & interfaces, v. 9, n. 28, p. 23614-23623, 2017.

LÓH, N. J. et al. A review of two-step sintering for ceramics. Ceramics International, v. 42, n. 11, p. 12556-12572, 2016.

LUTTEROTTI, L. et al. Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis. Thin Solid Films, v. 450, n. 1, p. 34-41, 2004.

MAZALI, I. O. Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes-Vivência LQES. Métodos, processos e técnicas. Disponível em:< <http://lqes.igq.unicamp.br>>. 2010

MAZALI, Italo Odone. Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes. Laboratório de química do estado sólido, UNICAMP, 2010.

MONSHI, Ahmad; FOROUGH, Mohammad Reza; MONSHI, Mohammad Reza. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. World journal of nano science and engineering, v. 2, n. 3, p. 154-160, 2012.

MUÑOZ, R. A. Microestrutura e propriedades elétricas da zircônia dopada com óxidos mistos de terras raras para aplicação como eletrólito sólido em sensores de oxigênio. 2013. Tese de Doutorado. Tese de Dr.. Programa de pós-Graduação em Sistemas Mecatrônicos. Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade de Brasília- UnB, Brasil., 151 P.

OLIVEIRA, André Luiz Menezes de et al. Síntese e caracterização de pós e filmes finos de SrSn_{1-x}Ti_xO₃. 2013.

OMAR, Shobit; WACHSMAN, Eric D.; NINO, Juan C. A co-doping approach towards enhanced ionic conductivity in fluorite-based electrolytes. Solid State Ionics, v. 177, n. 35-36, p. 3199-3203, 2006.

PECHINI, Maggio P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Patent n. 3,330,697, 11 jul. 1967.

PIERRE, Alain C. General Introduction. In: Introduction to Sol-Gel Processing. Springer, Boston, MA, 1998. p. 1-9.

QUEIROZ, Celso Galeno Rêgo; Síntese e Caracterização de eletrólitos sólidos baseados em soluções sólidas de Cério-Zircônio. Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília -UnB Faculdade UnB Gama - FGA, Brasília, 2016.

RANDVIIR, Edward P.; BANKS, Craig E. Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications. *Analytical Methods*, v. 5, n. 5, p. 1098-1115, 2013.

RIEDEL, Ralf; CHEN, I.-Wei (Ed.). *Ceramics Science and Technology, Volume 3: Synthesis and Processing*. John Wiley & Sons, 2011.

RIESS, I.; BRAUNSHTEIN, D.; TANNHAUSER, D. S. Density and ionic conductivity of sintered (CeO₂)_{0.82}(GdO_{1.5})_{0.18}. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 64, n. 8, p. 479-485, 1981.

SAMMES, N; DU, Y; *Intermediate-Temperature SOFC Electrolytes*, Connecticut Global Fuel Cell Center, University of Connecticut, USA; 2005

SANTOS, Alan Andrade dos. Estudo de variáveis no processo de compactação de pós a base de alumina. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SCULLY, John R. Characterization of the corrosion of aluminum thin films using electrochemical impedance methods. In: *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*. ASTM International, 1993.

SHANNON, Robert D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.

SOMIYA, Shigeyuki. *Handbook of advanced ceramics: materials, applications, processing, and properties*. Academic press, 2013.

SPIERINGS, Adriaan B.; SCHNEIDER, M.; EGGENBERGER, R. Comparison of density measurement techniques for additive manufactured metallic parts. *Rapid Prototyping Journal*, v. 17, n. 5, p. 380-386, 2011.

STEELE, B. C. H. Oxygen ion conductors. In: *High conductivity solid ionic conductors: Recent Trends and Applications*. 1989. p. 402-446.

STEPHENS, Ifan EL; KILNER, John A. Ionic conductivity of $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$. Solid State Ionics, v. 177, n. 7-8, p. 669-676, 2006.

STOJMENOVIĆ, Marija et al. Studies on structural, morphological and electrical properties of $Ce_{1-x}Er_xO_{2-\delta}$ ($x= 0.05-0.20$) as solid electrolyte for IT-SOFC. Materials Chemistry and Physics, v. 153, p. 422-431, 2015.

SURYANARAYANA, Cury. Mechanical alloying and milling. Progress in materials science, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.

SUZUKI, Toshio; KOSACKI, Igor; ANDERSON, Harlan U. Defect and mixed conductivity in nanocrystalline doped cerium oxide. Journal of the American Ceramic Society, v. 85, n. 6, p. 1492-1498, 2002.

TAI, Lone-Wen; LESSING, Paul A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. Journal of materials research, v. 7, n. 2, p. 502-510, 1992.

TANWAR, Khagesh et al. Synthesis & characterization of Dy and Ca Co-doped ceria based solid electrolytes for IT-SOFCs. Journal of Alloys and Compounds, v. 684, p. 683-690, 2016.

TAO, Zetian et al. The co-doping effect of Sm and In on ceria for electrolyte application in IT-SOFC. Journal of Alloys and Compounds, v. 663, p. 750-754, 2016.

TAROCO, H. A. et al. Ceramic materials for solid oxide fuel cells. In: Advances in Ceramics-Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications. IntechOpen, 2011.

TARTAJ, Jesus; TARTAJ, Pedro. Two-stage sintering of nanosize pure zirconia. Journal of the American Ceramic Society, v. 92, p. S103-S106, 2009.

TOBY, Brian H. R factors in Rietveld analysis: how good is good enough?. Powder diffraction, v. 21, n. 1, p. 67-70, 2006.

TROMP, Tracey K. et al. Potential environmental impact of a hydrogen economy on the stratosphere. Science, v. 300, n. 5626, p. 1740-1742, 2003.

VAN HERLE, J.; SENEVIRATNE, D.; MCEVOY, A. J. Lanthanide co-doping of solid electrolytes: AC conductivity behaviour. Journal of the European Ceramic Society, v. 19, n. 6-7, p. 837-841, 1999.

WANG, Xiao-Hui; CHEN, Pei-Lin; CHEN, I.-Wei. Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, I. Y_2O_3 . Journal of the American Ceramic society, v. 89, n. 2, p. 431-437, 2006.

WU, Lijun et al. Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size. Physical Review B, v. 69, n. 12, p. 125415, 2004.

ZHAN, Guo-Dong et al. A novel processing route to develop a dense nanocrystalline alumina matrix (< 100 nm) nanocomposite material. Journal of the American Ceramic Society, v. 86, n. 1, p. 200-2002, 2003.

ZHOU, Weilie et al. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). In: Scanning microscopy for nanotechnology. Springer, New York, NY, 2006. p. 1-40.

ZHOU, Y. C.; RAHAMAN, M. N. Hydrothermal synthesis and sintering of ultrafine CeO_2 powders. Journal of materials research, v. 8, n. 7, p. 1680-1686, 1993.