

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

OBTENÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS COM AS  
COMPOSIÇÕES  $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Gd_xO_{0,19}$  ( $X = 0; 0,05; 0,1$ ) PELO  
MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS, PARA  
APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

LICURGO BORGES WINCK

ORIENTADOR: Dr. COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

PUBLICAÇÃO: ENM TD – 31/2015

BRASÍLIA/DF: DEZEMBRO 2015

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

OBTENÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS COM AS COMPOSIÇÕES  
 $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Gd_xO_{0,19}$  ( $X = 0; 0,05; 0,1$ ) PELO MÉTODO DOS  
PRECURSORES POLIMÉRICOS, PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A  
COMBUSTÍVEL

LICURGO BORGES WINCK

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

APROVADA POR:

---

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

---

Prof. Palloma Vieira Muterlle, PhD. (ENM-UnB)  
(Examinador Interno)

---

Prof. Edson Paulo da Silva, Dr.-Ing. (ENM-UnB)  
(Examinador Interno)

---

Prof. Daniel Monteiro Rosa, Dr. (GAMA-UnB)  
(Examinador Externo)

---

Prof. Danieli Aparecida Pereira Reis, Dra. (UNIFESP)  
(Examinador Externo)

BRASÍLIA/DF, 18, DE DEZEMBRO DE 2015.

## FICHA CATALOGRÁFICA

WINCK, LICURGO BORGES

Obtenção de eletrólitos sólidos com as composições  $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Gd_xO_{0,19}$  ( $X = 0; 0,05; 0,1$ ) pelo método dos precursores poliméricos, para aplicação em células a combustível. (Distrito Federal) 2015.

xvii, 95 p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Doutor, Ciências Mecânicas, 2015)

Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Eletrólitos Sólidos	2. Céria dopada com samária e gadolína
3. Método dos Precursores Poliméricos	4. Condutividade Iônica
I. ENM/FT/UnB	II. Título (série)

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

WINCK, L. B. (2015). Obtenção de eletrólitos sólidos no sistema  $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Gd_xO_{0,19}$  ( $X = 0; 0,05; 0,1$ ) pelo método dos precursores poliméricos, para aplicação em células a combustível. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM TD – 31/2015, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 111 p.

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Licurgo Borges Winck.

TÍTULO: Obtenção de eletrólitos sólidos com as composições  $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Gd_xO_{0,19}$  ( $X = 0; 0,05; 0,1$ ) pelo método dos precursores poliméricos, para aplicação em células a combustível.

GRAU: Doutor

ANO: 2015

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

---

Licurgo Borges Winck  
licurgo2006@gmail.com

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus.

À minha família.

Ao professor orientador Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva.

À coordenação do curso de Doutorado em Ciências Mecânicas.

À coordenação do departamento de Engenharia Mecânica da UnB.

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

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

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

A todos os professores que contribuíram com orientação e ajuda nessa caminhada.

Aos servidores dos laboratórios e das oficinas de Engenharia Mecânica (SG-9), pela ajuda e colaboração.

Aos alunos e amigos que participaram dessa conquista,

A todos um muito obrigado!

## RESUMO

Células a combustível têm atraído grande interesse em pesquisa devido ao grande potencial para geração de energia e pela crescente demanda de fontes de energia sustentáveis. Recentemente, a procura de novos materiais para aplicação em células a combustível de óxido sólido está diretamente ligada ao uso da Céria ( $\text{CeO}_2$ ) dopada ou codopada com elementos de terras raras. O Objetivo deste trabalho consiste em realizar uma análise microestrutural e quantitativa da contribuição do grão e do contorno de grão na condutividade iônica de eletrólitos sólidos baseados no sistema  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1,9}$  ( $X = 0; 0,05; 0,1$ ), sintetizados pelo método dos Precursores Poliméricos (Pechini) e calcinados a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora. Para a obtenção das pastilhas cerâmicas, os pós foram compactados e sinterizados a temperatura de  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  com patamar de 2 horas. As técnicas para caracterização da resina e dos pós incluem análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) para determinação da temperatura de calcinação, espectroscopia de infravermelho (FTIR) para verificar a eliminação de nitratos e compostos orgânicos, bem como a difratometria de Raios X (DRX). A densidade das pastilhas sinterizadas foram medidas pelo método de Arquimedes, com a microestrutura caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de impedância complexa (EIC) para analisar o comportamento elétrico da cerâmica, bem como avaliar a contribuição do grão e contorno de grão.

A difratometria de Raios X (DRX) confirmou que os óxidos produzidos possuem tamanhos de cristalito nanométricos com estrutura cristalina do tipo fluorita, os quais são importantes na sinterização e conseqüentemente na condutividade iônica, apresentando densidades relativas acima de 90%. A caracterização elétrica evidenciou maior condutividade de grão para as amostras que sofreram codopagem com teores de Gadolínio, supostamente por apresentarem menor deformação na rede cristalina com a adição de um elemento que possui raio iônico mais próximo ao da rede hospedeira da Céria ( $\text{Ce} < \text{Gd} < \text{Sm}$ ). Pelo contrário, a condutividade de contorno de grão mostrou-se menor que a condutividade de grão de acordo com a substituição gradativa do elemento de codopagem, com o melhor comportamento da amostra sem nenhuma proporção de Gadolínio ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}$ ), influenciando diretamente na condutividade total das amostras que foi de  $1,12 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$ ,  $9,25 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ ,  $7,97 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ , respectivamente para os teores 0,00; 0,05 e 0,10. Este resultado é conseqüência das características microestruturas, tais como aumento da porosidade e diminuição da densidade relativa.

## ABSTRACT

Fuel cells have attracted great interest in research due to the large potential for power generation and the growing demand for sustainable energy sources. Recently, the demand for new materials for use in solid oxide fuel cells is directly linked to the use of ceria ( $\text{CeO}_2$ ) doped or codoped with rare earth elements. The objective of this study is the microstructural and quantitative analysis of the contribution of grain and grain boundary ionic conductivity in solid electrolytes based on  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1,9}$  system ( $X = 0, 0.05, 0, 1$ ) synthesized by the method of Polymeric Precursors (Pechini) and calcined at  $600^\circ\text{C}$  for 1 hour. To obtain the ceramic pellets, powders were pressed and sintered with temperature at  $1500^\circ\text{C}$  for 2 hours. The techniques for the characterization of the resin and powders include differential thermal analysis and thermogravimetry (DTA / TGA) to determine the calcination temperature, infrared spectroscopy (FTIR) to verify the elimination of nitrates and organic compounds, as well as the X-ray diffraction (XRD). The density of sintered pellets were measured by the Archimedes method, with the microstructure characterized by scanning electron microscopy (SEM) and the complex impedance spectroscopy (EIC) to analyze the electrical behavior of ceramics, as well as evaluating the nucleus and boundary grain contribution.

The X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed that the produced oxides have nanometric crystallite sizes with fluorite type crystal structure, which are important in sintering and consequently the ionic conductivity, with densities above 90%. The electrical characterization showed higher grain conductivity for samples codoped with gadolinium, presumably because they have less deformation in lattice with the addition of an element having ion radius close to the host of ceria network ( $\text{Ce} < \text{Gd} < \text{Sm}$ ). Rather, the conductivity of the grain boundary proved to remain below the grain conductivity according to gradual replacement of codoping element, with better behavior of the sample without any proportion of gadolinium ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}$ ). The total conductivity of the samples was  $1.12 \times 10^{-2}$  S/cm,  $9.25 \times 10^{-3}$  S/cm,  $7.97 \times 10^{-3}$  S/cm, respectively for contents 0.00; 0.05 and 0.10. This result is a consequence of microstructural characteristics such as increased porosity and decreased relative density.

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos .....	7
1.1.1	Objetivo Geral .....	7
1.1.2	Objetivos Específicos .....	8
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1	Células a Combustível.....	9
2.2	Células a Combustível de Óxido Sólido .....	14
2.3	Materiais para Construção de Eletrólitos Sólidos .....	16
2.4	Condução Iônica em Eletrólitos Sólidos .....	23
2.4.1	Espectroscopia de Impedância .....	29
2.5	Obtenção do Eletrólito Sólido Cerâmico.....	36
2.5.1	Método Pechini .....	37
2.5.2	Sinterização de Pós Cerâmicos .....	40
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
3.1	Materiais .....	44
3.2	Obtenção dos Pós .....	45
3.2.1	Obtenção dos Óxidos pelo Método Pechini .....	45
3.2.2	Calcinação .....	47
3.2.3	Moagem .....	47

3.3	Caracterização dos Pós .....	47
3.3.1	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica .....	48
3.3.2	Espectroscopia de Infravermelho .....	48
3.3.3	Difratometria de Raios X .....	49
3.4	Conformação dos Eletrólitos Sólidos .....	49
3.4.1	Compactação .....	49
3.4.2	Sinterização .....	49
3.5	Caracterização dos Eletrólitos Sólidos .....	50
3.5.1	Medidas de Densidade Aparente .....	50
3.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	51
3.5.3	Espectroscopia de Impedância Complexa .....	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	53
4.1	Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica .....	53
4.2	Espectroscopia de Infravermelho .....	56
4.3	Difratometria de Raios X .....	59
4.4	Medidas de Densidade .....	66
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	68
4.6	Espectroscopia de Impedância Complexa .....	75
5	CONCLUSÕES .....	86
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	88



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Evolução do Mercado de Células a Combustível em MW .....	2
Figura 2.1	Principais fontes energéticas, em função da eficiência e da capacidade de geração .....	9
Figura 2.2	Tipos de Células a Combustível .....	10
Figura 2.3	Diagrama ilustrando as principais características de um sistema de micro-cogeração de células a combustível .....	12
Figura 2.4	Demandas de energias calculadas para eletrólise de água com temperaturas variadas .....	13
Figura 2.5	Representação esquemática de uma célula a combustível de óxido sólido, onde o filme fino denso compreende um condutor iônico quase puro .....	15
Figura 2.6	Compactação de eletrólito, ânodo e cátion de uma célula a combustível de óxido sólido .....	16
Figura 2.7	Principais elementos de base para a construção de eletrólitos sólidos .....	17
Figura 2.8	Grupo das terras raras na tabela periódica .....	18
Figura 2.9	Variação da Condutividade iônica em relação ao raio do aditivo, para soluções sólidas de $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{TR}_{1,5})_{0,2}$ a 800 °C	21
Figura 2.10	Condutividade elétrica total a 800 °C em função da concentração em diversos dopantes $(\Delta)(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{SrO})_x$ ; $(o)(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{CaO})_x$ ; $(\square)(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{BaO})_x$ ; $(\bullet)(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{MgO})_x$ ; $(---)(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CaO})_x$ .....	22
Figura 2.11	Condutividade elétrica a 500 °C em função da concentração de dopante para a condutividade total, de grão e de contorno de grão .....	23
Figura 2.12:	Estrutura Cristalina da Céria dopada com Samária .....	25
Figura 2.13:	Íons de oxigênio (vermelho) ocupando um cátion tetraedro (verde) na estrutura fluorita cúbica. O tetraedro adjacente é vazio, isto é ocupada por uma vacância de oxigênio (luz vermelha). Durante um salto o íon de oxigênio tem de atravessar a "borda salto" (linha azul). Posições de cátions 1-4 podem ser ocupada por íons de cério ou por dopantes	26

Figura 2.14	Condutividade elétrica de Céria duplamente dopada a temperatura de 700 °C .....	28
Figura 2.15	Ilustração do modelo de empilhamento de tijolos usado para representar a microestrutura de um material cerâmico policristalino .....	29
Figura 2.16	Representação de corrente e tensão alternadas em função do tempo (sinais senoidais) .....	31
Figura 2.17	Projeções de valores instantâneos de um sinal senoidal .....	32
Figura 2.18	Representação de um Fasor no plano cartesiano complexo	33
Figura 2.19	Representação da impedância no plano complexo	33
Figura 2.20	Resposta de alguns circuitos elétricos, no plano complexo, quando submetidos a uma tensão alternada em função da frequência .....	35
Figura 2.21	Respostas elétricas no plano complexo de um material policristalino .....	35
Figura 2.22	Esquema de síntese de óxidos genéricos pelo método dos precursores poliméricos .....	38
Figura 2.23	Esquema das reações desenvolvidas no processo Pechini ..	38
Figura 2.24	Terminologia comum dos elementos, em um sistema de partículas policristalinas .....	40
Figura 2.25	Prensagem Uniaxial .....	41
Figura 2.26	Estágios de Sinterização por Fase Sólida .....	42
Figura 3.1	Fluxograma do procedimento experimental .....	43
Figura 3.2	Método dos Precursores poliméricos utilizado no presente trabalho .....	45
Figura 4.1	Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da resina resultante do método Pechini para a obtenção da amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,2}$ .....	53
Figura 4.2	Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da resina resultante do método Pechini para a obtenção da amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,15}Gd_{0,05}$ .....	54
Figura 4.3	Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da resina resultante do método Pechini para a obtenção da amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,1}Gd_{0,1}$ .....	54

Figura 4.4	Espectro de absorção de radiação infravermelha da resina resultante do método Pechini e amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,2}$ calcinada a 600 °C .....	56
Figura 4.5	Espectro de absorção de radiação infravermelha da resina resultante do método Pechini e amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,15}Gd_{0,05}$ calcinada a 600 °C .....	57
Figura 4.6	Espectro de absorção de radiação infravermelha da resina resultante do método Pechini e amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,1}Gd_{0,1}$ calcinada a 600 °C .....	57
Figura 4.7	Difratograma de raios X das amostras Calcinadas a 600 °C	60
Figura 4.8	Difratograma de raios X das amostras sinterizadas a 1500 °C .....	61
Figura 4.9	Parâmetros de rede dos pós calcinados a 600 °C .....	63
Figura 4.10	Tamanho de Cristalito dos pós calcinados a 600 °C .....	65
Figura 4.11	Medidas de Densidade Relativa das amostras sinterizadas	67
Figura 4.12	Processo de Sinterização a 1000 °C da amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,2}$ .	68
Figura 4.13	Processo de Sinterização a 1000 °C da amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,2}$ ..	69
Figura 4.14	Micrografia da amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,2}$ .....	70
Figura 4.15	Micrografia da amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,2}$ ) .....	70
Figura 4.16	Histograma do tamanho de grão da amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,2}$ .....	71
Figura 4.17	Micrografias da amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,15}Gd_{0,05}$ .....	72
Figura 4.18	Micrografias da amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,15}Gd_{0,05}$ .....	72
Figura 4.19	Histograma do tamanho de grão da amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,15}Gd_{0,05}$ .....	73
Figura 4.20	Micrografia da amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,1}Gd_{0,1}$ .....	74
Figura 4.21	Micrografia da amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,1}Gd_{0,1}$ .....	74
Figura 4.22	Histograma do tamanho de grão da amostra $Ce_{0,8}Sm_{0,1}Gd_{0,1}$	75
Figura 4.23	Espectroscopia de impedância a 200 °C, para todas as amostras .....	76
Figura 4.24	Espectroscopia de impedância a 200 °C, para todas as amostras (região de altas frequências) .....	77
Figura 4.25	Condutividade de grão em função da temperatura de todas as amostras .....	78
Figura 4.26	Condutividade de contorno de grão em função da	

	temperatura de todas as amostras .....	79
Figura 4.27	Condutividade total em função da temperatura de todas as amostras .....	79
Figura 4.28	Gráficos de Arrhenius da condutividade de grão .....	82
Figura 4.29	Gráficos de Arrhenius da condutividade de contorno de grão	83
Figura 4.30	Gráficos de Arrhenius da condutividade total .....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Síntese de Eletrólitos Sólidos na Composição $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$	4
Tabela 2.1	Principais materiais empregados na fabricação de eletrólitos sólidos .....	18
Tabela 2.2	Condução Iônica dos sistemas de Céria dopada com elementos de terras raras a 800 °C .....	20
Tabela 3.1	Materiais usados na síntese dos pós pelo método Pechini .....	44
Tabela 3.2	Denominação dos corpos de prova de acordo com as variações nos processos de calcinação e moagem mecânica	50
Tabela 4.1	Parâmetros de rede e tamanho médio de cristalito para as amostras calcinadas a 600 °C .....	62
Tabela 4.2	Densidade e densidade relativa das amostras sinterizadas ....	66
Tabela 4.3	Condutividade Iônica do grão, contorno de grão e total a 600 °C .....	80
Tabela 4.4	Energias de ativação calculada para o grão, o contorno de grão e total em todas as amostras estudadas pelos gráficos de Arrhenius .....	85

## LISTA DE SÍMBOLOS

$CO_2$	Dióxido de Carbono
$CO$	Monóxido de Carbono
$O^{2-}$	Íons de Oxigênio ( $\cdot$ )
$N_2$	Gás Nitrogênio
$H_2$	Gás Hidrogênio
$O_2$	Gás Oxigênio
$H_2O$	Água
$Ce$	Cério
$Gd$	Gadolínio
$Sm$	Samário
$Ln$	Lantanídeos
$La$	Lantânio
$Nd$	Neodímio
$Eu$	Európio
$Ho$	Hólmio
$Tm$	Túlio
$Yb$	Itérbio
$Sr$	Estrôncio
$Ba$	Bário
$Mg$	Magnésio
$Ca$	Cálcio
$Si$	Silício
$E_{mig}$	Energia de Migração

$\Delta E_{Edge}$	Energia necessária para atravessar a aresta comum entre dois tetraedros adjacente
$N_{RE}$	Número de dopantes nos sítios 3 e 4
$\Delta E_{NN}$	Energia de repulsão entre a vacância de oxigênio e os outros dois sítios vizinhos mais próximos do cátions 3 e 4
$N_{VV}$	Número de vacâncias de oxigênio
$\Delta E_{VV}$	Energia de repulsão entre duas vacâncias de oxigênio
$V_{\text{O}}$	Vacância de Oxigênio
$N_A$	Número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
$a_0$	Parâmetro de rede
$V$	Diferença de potencial ou Tensão Elétrica
$I$	Corrente elétrica
$R$	Resistência elétrica
$\rho$	Resistividade
$\sigma$	Condutividade
$T$	Temperatura
$E_a$	Energia de Ativação
$K$	Constante de Boltzmann ( $8,617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ )
$Z$	Impedância elétrica
$\omega$	Freqüência angular
$\alpha$	Diferença de fase entre a tensão e a corrente elétrica
$\Theta$	Ângulo ou argumento
$C$	Capacitância
$Q$	Carga armazenada no capacitor
$Z'$	Parte real da impedância no plano complexo
$Z''$	Parte imaginaria da impedância no plano complexo

$(h k l)$	Índices de Miller
$D$	Distancia entre átomos
$T$	Tamanho médio do cristalito
$B$	Largura à meia altura do pico
$\lambda$	Cumprimento de onda



## LISTA DE ABREVIATURAS

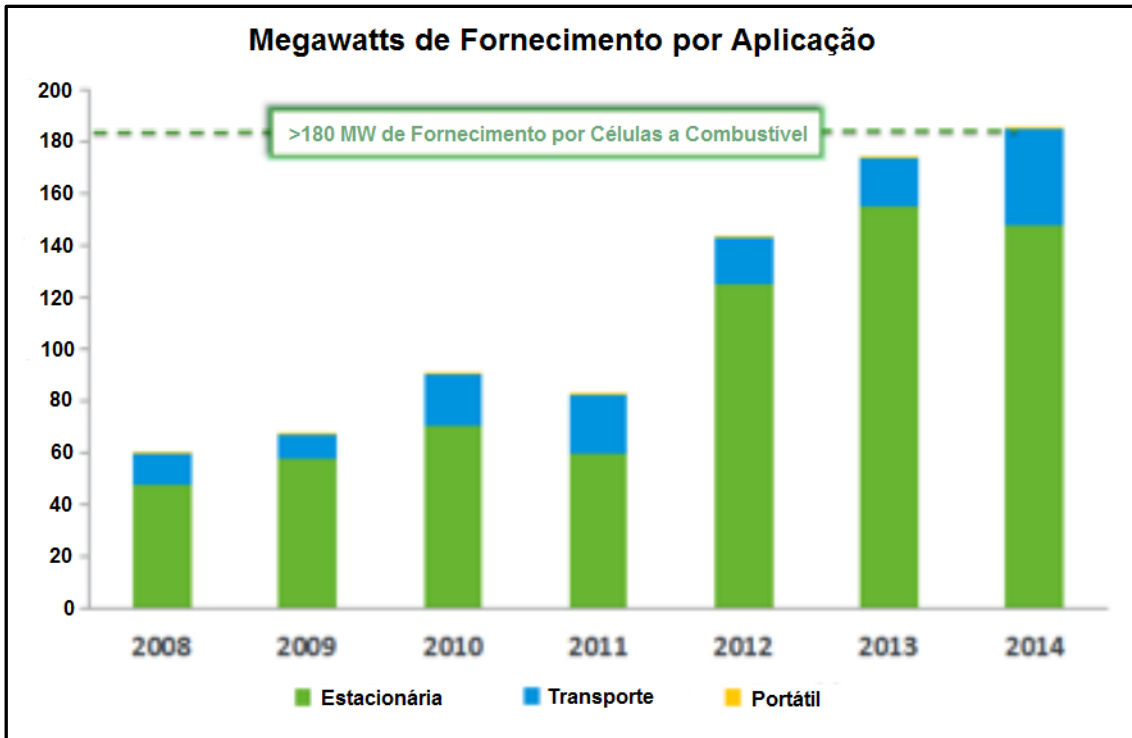
ATD/TG	Análise Térmico Diferencial e Termogravimétrica
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho
DRX	Difração de Raios-X
MW	Megawatt
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EIC	Espectroscopia de Impedância Complexa
AFC	Células a Combustível Alcalinas
PAFC	Células a Combustível de Ácido Fosfórico
MCFC	Células a Combustível de Carbonato Fundido
SOFC	Células a Combustível de Óxido Sólido
CDG	Céria dopada com Gadolínio
CDS	Céria dopada com Samário
YDC	Céria dopada com Ítrio
YSZ	Zircônia dopada com Ítrio
SSZ	Zircônia dopada com Escândio
CaSZ	Zircônia dopada com Cálcio
DDP	Diferença de Potencial
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
AC	Ácido Cítrico
EG	Etileno Glicol
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>

# 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a preocupação com as consequências do uso e do esgotamento dos combustíveis fósseis vem se acentuando. Boa parte, em função do aquecimento global, principalmente devido às emissões de CO<sub>2</sub> resultante da queima de combustíveis como carvão, gás natural e derivados de petróleo (HANSEN et al., 2005). Segundo estimativas, até 2023 a produção de petróleo deve alcançar o apogeu, tendendo a reduzir-se nas décadas seguintes e, conseqüentemente, levando a um consumo mais acentuado de outras fontes de energia, incluindo alguns outros não renováveis, como o gás natural e o urânio, os quais têm a projeção de produção máxima para o ano de 2050 (MASON, 2007).

Nesse contexto, um dos principais desafios da comunidade científica mundial é o desenvolvimento e o aprimoramento de novas fontes de energia mais eficientes, de maneira limpa e renovável, para contornar essa grande dependência dos combustíveis fósseis (NARODOSLAWSKY et al., 2008; GREEN et al., 2007). Em busca desses objetivos, estão sendo desenvolvidos novos sistemas destinados à obtenção de energia por meios alternativos à combustão. Um desses sistemas denomina-se Célula a Combustível (CaC), também chamadas de pilhas a combustível. Estes são dispositivos que produzem energia elétrica por meio de uma reação eletroquímica do combustível com o oxigênio (STAMBOULI et al., 2002).

De acordo com o gráfico da Figura 1.1, observa-se que em nível mundial as células a combustível têm atraído grande interesse em pesquisa devido ao grande potencial para geração de energia em aplicações estacionárias, portáteis e de transporte e à crescente necessidade de fontes de energia sustentáveis.



**Figura 1.1**–Evolução do Mercado Mundial de Células a Combustível em MW (CURTIN & GANGI, 2014).

A combinação de alta eficiência na conversão de energia química diretamente em energia elétrica com baixíssima emissão de poluentes (hidrocarbonetos, CO<sub>2</sub>) são as principais vantagens do uso de pilhas a combustível (LEAH et al., 2005; ORMEROD, 2003).

As pilhas a combustível de óxido sólido (SOFCs) utilizam como eletrólito um óxido cerâmico inorgânico e operam em elevadas temperaturas, tipicamente entre 750 e 1000 °C. Como combustível, usam uma mistura de hidrogênio e CO, formada por reforma interna de um hidrocarboneto combustível dentro da própria pilha e como oxidante usam ar, com a produção de água e CO<sub>2</sub> (LAPA et al., 2010).

O grande problema das pilhas a combustível de óxido sólido é o longo tempo para aquecimento e resfriamento, dada sua operação em altas temperaturas. Isso se torna particularmente restrito em operações móveis. O uso de materiais frágeis e sujeitos a fratura frágil e as diferenças nos coeficientes de expansão entre os materiais empregados requer uma lenta

variação entre a temperatura ambiente e a de operação. Deste modo, a viabilidade econômica e prática das SOFCs está diretamente vinculada à redução de temperatura de operação (HAWKES et al., 2009).

Inicialmente, a zircônia estabilizada com ítria foi a composição mais estudada como eletrólito de óxido sólido. Esta composição apresenta um bom comportamento elétrico, mas exige temperaturas de operação entre 750 e 1000 °C (ORMEROD, 2003). Neste sentido, eletrólitos baseados em céria têm sido extensivamente apontados na literatura como a melhor alternativa, já que estes eletrólitos conseguem operar com valores de condutividade semelhantes aos da zircônia estabilizada com ítria com cerca de 200 °C a menos nas temperaturas de operação (YAHIRO et al., 1988).

Cada um dos componentes da pilha – anodo, catodo, eletrólito e interconectores – tem requisitos em termos de propriedades e tem mais de uma função. São requisitos comuns a todos eles: estabilidade química e física na atmosfera de operação (oxidante ou redutora), compatibilidade química e coeficiente de expansão semelhante ao dos demais componentes, condutividade elétrica apropriada, além de resistência mecânica, baixo custo e facilidade de operação (GOODENOUGH, 2003).

O eletrólito, por sua vez, deve ter elevada condutividade iônica, condutividade eletrônica desprezível (KHARTON & MARQUES, 2002), ter alta estabilidade em atmosferas redutoras e oxidantes, ser não-reativo com os demais componentes da célula (ORMEROD, 2003) e, principalmente, ser completamente impermeável, com densificação superior a 95% da densidade teórica (REDDY & KARAN, 2005) para não permitir a mistura entre o combustível e o gás oxidante. Porém, se a escolha inicial de um material para eletrólito geralmente é feita com base em suas propriedades de transporte iônico nas condições de operação do dispositivo, não se pode desprezar outras propriedades mecânicas de interesse, como resistência mecânica, tenacidade e comportamento de fluência (BADWAL & RAJENDRAN, 1994).

As propriedades físico-químicas (cristalografia, composição) de um eletrólito, particularmente as propriedades elétricas, variam bruscamente com heterogeneidades e geram polarizações, reduzindo a condutividade elétrica geral do sistema. Dessa forma, a composição, concentração de dopantes e condições de processamento podem mudar as propriedades microestruturais do material, tanto do grão, quanto de contorno de grão de forma inter-relacionada e têm, por sua vez, forte influência nas propriedades elétricas do material (HUI et al., 2007; LEE, 2009; PÉREZ-COLL et al., 2010).

Alguns estudos apresentaram resultados de condutividade iônica de cerâmicas, produzidas a partir do Óxido de Cério dopado simplesmente com 20% de Samário para aplicação como eletrólitos sólidos de Células a Combustível, sintetizados com alguns processos de síntese, como apresentado na Tabela 1.1.

**Tabela 1.1** - Síntese de Eletrólitos Sólidos nas Composições  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ .

<b>Método de Síntese</b>	<b>Temperatura de Sinterização °C/h</b>	<b>Condutividade total (<math>\times 10^{-2}</math> S/cm a 600 °C)</b>	<b>Referência</b>
Pechini	1400/6	0,86	(ARABACI & SERIN, 2015)
Modelo Celulósico	1400/6	1,74	(ARABACI & SERIN, 2015)
Hidrotermal	1450/10	0,20	(HUANG et al.; 1997a)
Sol-Gel	1400/10	0,50	(HUANG et al., 1997b)
Micro-ondas de ultrassom assistido por sol-gel	1400/2	0,68	(BU et al., 2013)
Precipitação de Carbonato	1200/4	0,57	(WANG et al., 2003)

ARABACI & SERIN (2015) recentemente prepararam amostras de  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$  através do método Celulósico, bem como pelo método dos Precursores Poliméricos (Pechini), para comparação de ambos. A amostra sintetizada através do método Pechini foi calcinada a uma temperatura de 500 °C por 4 horas, com prensagem isostática, com temperatura de sinterização de 1400 °C durante 6 horas. As densidades relativas foram de 96 % para o método Celulósico e 92% para o método Pechini, com tamanhos médios de grãos de 1,062  $\mu m$  e 0,72  $\mu m$ , respectivamente. Concluiu-se neste estudo que a amostra preparada pelo processo celulósico apresentou maiores tamanhos de grãos em relação ao método Pechini, bem como maior densificação, melhorando a condutividade do contorno de grão e, conseqüentemente maior condutividade total.

Além disso, a codopagem com os elementos Samário e Gadolínio já foi estudada por alguns autores, tais como ZAJAC (2008), utilizando o método de coprecipitação, sinterizados a 1550 °C por 2 horas. Em todos os casos apresentados, a condutividade do contorno de grão, bem como a total diminuíram em comparação com a dopagem simples da Céria com Gadolína, porém não apresentaram maiores explicações em relação à microestrutura das amostras. A melhor condutividade iônica de grão apresentada foi da amostra codopada com a proporção 7,5% de Ítrio e pode ser explicado pela menor deformação da rede cristalina apresentando parâmetro de rede mais próximo do Cério puro.

No estudo de FU (2008) foram sintetizadas amostras codopadas nas composições  $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$  ( $x = 0,00; 0,05; 0,1; 0,15$  e  $0,2$ ) pelo processo de combustão induzida por micro-ondas e posteriormente sinterizadas a 1450 °C durante 3 horas, alcançando em todas as amostras densidades teóricas acima de 95%. Com análise de espectroscopia de impedância, foi avaliado somente a condução total das amostras com a variação de acordo com o teor de codopagem, com a melhor amostra ( $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ ) apresentando condução de  $5,1 \times 10^{-2}$  S/cm a 750 °C.

Também foi realizada uma análise simplista de condutividade total de amostras sintetizadas através do método Pechini por KIM et al. (2000), com a Céria dopada com Gadolínio e codopada com metais trivalentes diferentes: Y, Sm, Nd, Pr e La. Óxidos foram adicionados separadamente, com a somatória de 20 % em mol de GDC até 5 % mol de codopagem (0,00; 0,01; 0,03 e 0,05). Apenas dois dos codopantes, Sm e Y, aumentaram a condutividade elétrica do eletrólito e o valor máximo foi observado para Sm a 3 % em mol. Foram realizadas medidas elétricas para caracterização iônica, porém sem maiores análises microestruturais, identificando somente uma densidade maior que 97%. As medidas elétricas apresentaram condutividade iônica total a 500 °C de  $7,5 \times 10^{-3}$  S/cm para a codopagem com 0,03 no teor de Samário, como sendo a maior de todos os sistemas, sem haver uma análise do comportamento do grão e contorno de grão nessa contribuição. Assumiram que a explicação para o melhor resultado é devido ao tamanho de raio iônico do Samário ser o mais semelhante possível do raio iônico crítico do Cério e Gadolínio, bem como o fato dessa composição de 3% apresentar o menor coeficiente de expansão térmica, influenciando diretamente na condutividade iônica.

No trabalho de ARABACI (2015a), pastilhas de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,9}$  e  $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{1,9}$  foram sintetizadas pelo método Pechini, com temperatura de sinterização de 1400 °C por 6 horas. Foi encontrada uma condutividade total de  $4,83 \times 10^{-4}$  S/cm a 550 °C, apresentado o método como um promissor candidato para produção de eletrólitos sólidos de células a combustíveis.

Diferentemente desses trabalhos relatados na literatura, a principal contribuição deste estudo está concentrada na análise detalhada dos parâmetros de síntese das resinas e dos pós cerâmicos sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, relacionando-as com a condutividade iônica do grão, contorno de grão e total de amostras de Céria dopada com Samário e codopadas com Gadolínio nas composições propostas.

O detalhamento do processo de síntese das resinas e dos pós cerâmicos utilizando as principais técnicas de caracterização são importantes

para avaliar objetivamente o comportamento microestrutural e elétrico das cerâmicas sinterizadas com densidades superiores a 90%, caracterizando-as através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância complexa (EIC) para analisar quantitativamente o comportamento da condutividade iônica e a energia de ativação em relação ao grão, contorno de grão e suas influências na condutividade total, algo ainda não explorado na literatura para essas composições e método de síntese.

De fato, o método Pechini (PECHINI, 1967) é uma técnica de química úmida, que se tornou um método sintético atraente para a preparação de vários óxidos inorgânicos de componentes. Este método proporciona várias vantagens para o processamento de pós cerâmicos, tais como uma mistura uniforme de multicomponentes em escala molecular, um controle preciso da estequiometria e homogeneidade (CHOI et al., 2008). Outra vantagem, talvez a maior, é que as temperaturas requeridas para obtenção dos materiais são mais baixas comparadas as de mistura convencional de óxidos (JUNIOR, 2007).

A conversão bem sucedida de energia química em energia elétrica em uma célula a combustível foi demonstrada pela primeira vez há mais de 160 anos. No entanto, apesar da eficiência do sistema ser muito atraente, bem como os benefícios ambientais associados, a tecnologia de células a combustível tem-se revelado difícil de desenvolver os primeiros resultados científicos em relação a produtos industriais comercialmente viáveis. Estes problemas têm sido frequentemente associados com a falta de materiais adequados, bem como rotas de produção que permitam um custo da eletricidade por kWh competitivo com a tecnologia existente (ORMEROD, 2003).



## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Análise microestrutural e quantitativa da contribuição do grão e do contorno de grão na condutividade iônica de eletrólitos sólidos baseados no sistema  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1,9}$  ( $X = 0; 0,05; 0,1$ ).

### 1.1.2 Objetivos Específicos

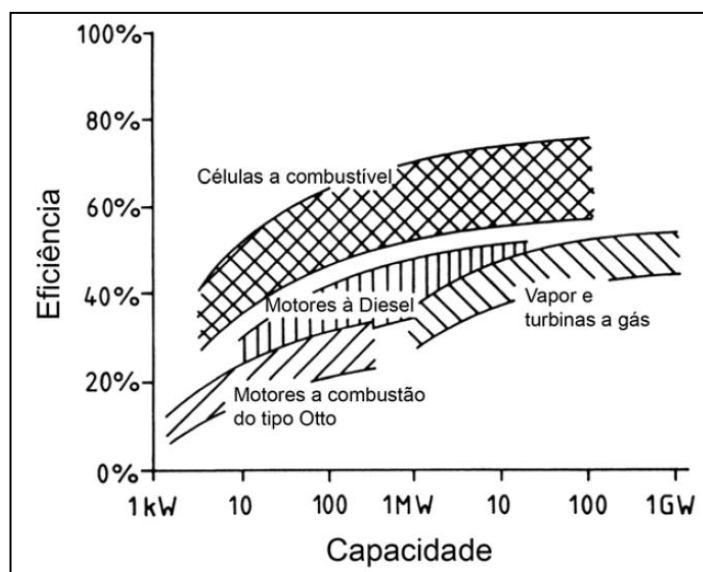
Obter pós finos, com tamanho de cristalito nanométrico, pelo método de síntese dos precursores poliméricos (método Pechini), calcinados a 600 °C por 1 hora, compactados uniaxialmente e sinterizados a 1500 °C com patamar de 2 horas.

- Caracterizar os pós sintetizados, determinando seu comportamento térmico para a formação dos óxidos, a presença de matéria orgânica e nitratos originadas no método de sínteses e identificar a fase cristalina.
- Obter corpos de prova sinterizados densos e determinar seu comportamento elétrico via espectroscopia de impedância, diferenciando-se as condutividades de grão e de contorno de grão e consequente influência na condutividade total.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Na busca pela sustentabilidade do planeta, as Células a Combustível são uma alternativa bastante atraente, pois não produzem ruídos, não emitem gases poluentes para a atmosfera e não esgotam recursos naturais, uma vez que o hidrogênio pode ser obtido pela eletrólise da água ou reforma do etanol, metanol, e gás metano proveniente de aterros sanitários. Por se tratar de uma reação eletroquímica, não há trocas de calor, combustão interna, e, portanto não segue o ciclo de Carnot, com uma eficiência energética significativamente maior que os motores a combustão (HOTZA & DA COSTA, 2008; LEAH et al., 2005). A Figura 2.1 ilustra os principais tipos de fontes energéticas, em função da eficiência e da capacidade, comprovando a alta eficiência das células a combustível.



**Figura 2.1** – Principais fontes energéticas, em função da eficiência e da capacidade de geração (GARCIA, 2007).

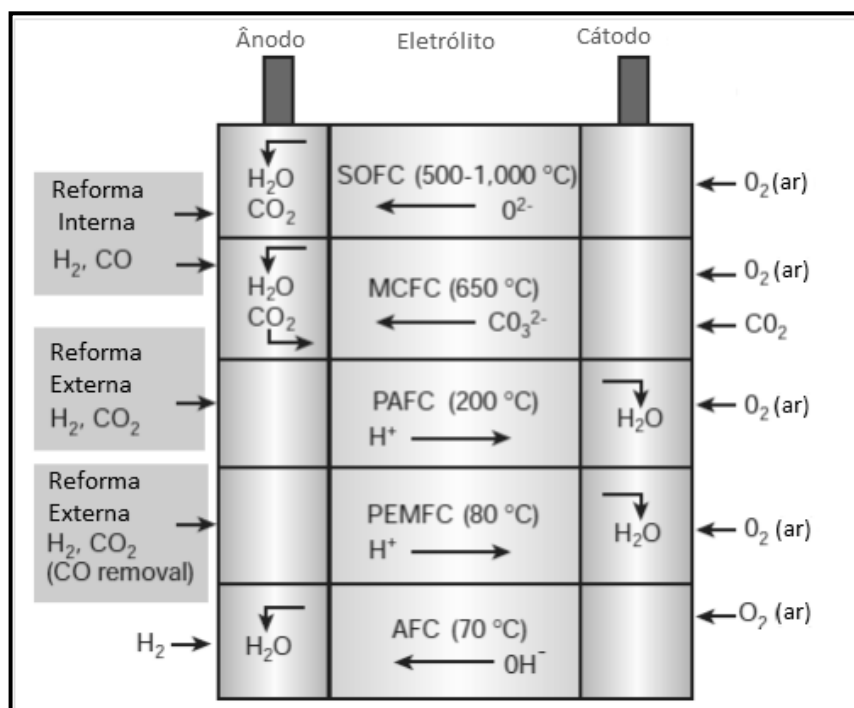
As células a combustível são dispositivos de conversão de energia eletroquímica que convertem a energia química do combustível diretamente em eletricidade (e calor), sem envolver o processo de combustão. A visão simplista de uma célula a combustível é que ela é um cruzamento entre uma

bateria (energia química convertida diretamente em energia elétrica) e um motor térmico (um dispositivo de ar continuamente alimentado), e é por isso que as células a combustível são muitas vezes citadas como motores eletroquímicos.

Há uma série de tecnologias de células a combustível com diferentes desenhos, cada um adequado para diferentes aplicações. No entanto, todos eles compartilham as características de alta eficiência, sem partes móveis, operação silenciosa, e baixas emissões (em comparação com os motores a combustão) (HAWKES et al., 2009).

Geralmente, os diversos modelos de células são classificados a partir do eletrólito utilizado. Com isso, cada uma possui distintas características quanto aos materiais empregados, temperatura de funcionamento, especificações de pureza dos reagentes e, conseqüentemente, características singulares quanto à eficiência, durabilidade e custo.

Os tipos de células a combustível em desenvolvimento ativo estão resumidas na Figura 2.2.

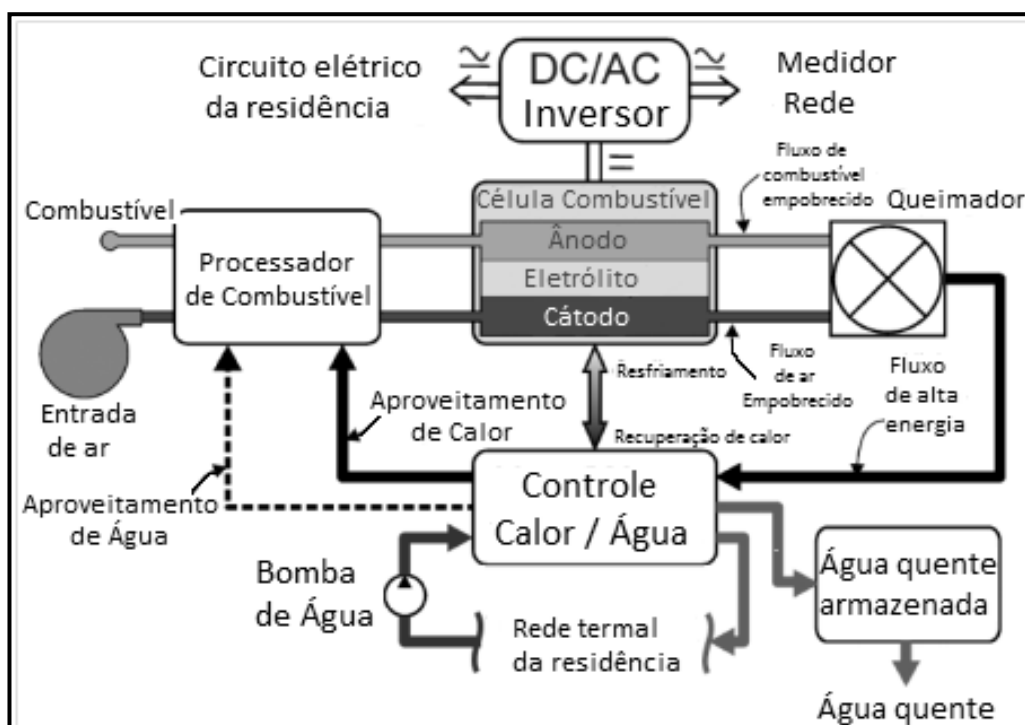


**Figura 2.2** – Tipos de Células a Combustível (STEELE & HEINZEL, 2001).

A célula a combustível alcalina (AFC), célula a combustível de membrana polimérica (PEMFC) e células a combustível de ácido fosfórico (PAFC) exigem, essencialmente, hidrogênio relativamente puro a ser fornecido para o ânodo. Conseqüentemente, para a utilização de combustíveis de hidrocarboneto ou álcool, faz-se necessário um processador externo de combustível a ser incorporado no sistema. Este item não só aumenta a complexidade e custo ao sistema, mas também diminui a eficiência global. Em contraste, as células a combustível de carbonato fundido (MCFCs) e as células a combustível de óxido sólido (SOFC), que operam a temperaturas mais elevadas, têm a vantagem de que tanto o CO como o H<sub>2</sub> podem ser eletroquimicamente oxidados no ânodo. Além disso, a reação de processamento de combustível pode ser realizada dentro da pilha, o que permite características térmicas de *design* inovador de integração para proporcionar excelente eficiência ao sistema (~ 50%) (STEELE & HEINZEL, 2001).

A gama de aplicações de células a combustível e tamanho dos mercados potenciais são enormes, tais como: substituição da bateria em dispositivos portáteis e pequenos eletrônicos, motores principais e/ou unidades de potência auxiliares em veículos, gerador de grande escala (MW) de geração de energia elétrica, *backup* de alta confiabilidade energética, industrial e micro-cogeração. A adoção generalizada da tecnologia de célula a combustível é antecipada para contribuir com a redução da dependência de combustíveis fósseis, melhorar a segurança do fornecimento de eletricidade e reduzir emissões de CO<sub>2</sub> e as emissões de poluentes nocivos (HAWKES et al., 2009).

Uma das principais aplicações das células a combustível está esquematizado na Figura 2.3, em que há um sistema de célula a combustível genérico para uso residencial de micro-cogeração. Os principais componentes auxiliares que permitem o funcionamento da célula a combustível são apresentados na Figura 2.3. No entanto, existem muitos componentes adicionais necessários ao funcionamento, como válvulas, controladores de fluxo de massa, sensores, sistema de controle, etc., que não estão incluídos na Figura 2.3 (HAWKES et al., 2009).

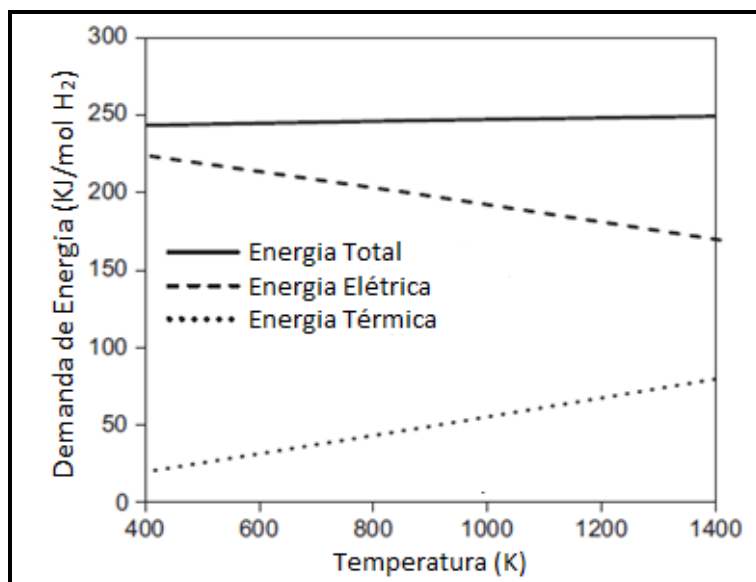


**Figura 2.3** - Diagrama ilustrando as principais características de um sistema de micro-cogeração de células a combustível (Adaptado de HAWKES et al., 2009).

Células a Combustível, em geral, dependem sistematicamente da energia advinda do Hidrogênio. A perspectiva de uma economia de hidrogênio vai exigir o desenvolvimento de métodos limpos e eficientes para a produção deste gás. Atualmente, a maior parte do hidrogênio é produzida por reforma a vapor do metano, com o conseqüente problema das emissões de carbono para a atmosfera. São necessários outros métodos mais limpos, como a biomassa, a eletrólise da água, sistemas biológicos, bem como a utilização de ciclos termoquímicos. A eletrólise da água é provavelmente hoje a tecnologia limpa mais avançada, a qual necessita de energia elétrica para separar a molécula de água em hidrogênio e oxigênio (LAGUNA-BERCERO et al., 2010).

A energia elétrica necessária para que ocorra a eletrólise da água é reduzida com o aumento da temperatura, como apresentado na Figura 2.4, o que proporciona a utilização do calor de outros processos (LAGUNA-

BERCERO et al., 2010). Dessa forma, como observado na Figura 2.4, a eletrólise de alta-temperatura é favorecida com a utilização de tecnologias de células a combustível de óxido sólido, que são constituídas por condutores iônicos de alta temperatura (NI et al., 2008).



**Figura 2.4** - Demandas de energias calculadas para eletrólise de água com temperaturas variadas (NI et al., 2008).

Observa-se, então, três características principais que diferem as células a combustíveis: Os diversos conjuntos de materiais que as constituem, os combustíveis que podem ser utilizados e o seu funcionamento em temperaturas distintas, desde a ambiente até aproximadamente 1000 °C. Das tecnologias que estão sendo implantadas, o eletrólito em polímeros de baixa temperatura e alta temperatura de célula a combustível de óxido sólido atraem atualmente a maior atenção. A capacidade das células SOFCs de poderem operar com alta eficiência com combustíveis de hidrocarbonetos é uma grande vantagem sobre as células a combustível que funcionam a baixas temperaturas, especialmente para aplicações de micro-cogeração (HAWKES et al., 2009).

## 2.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

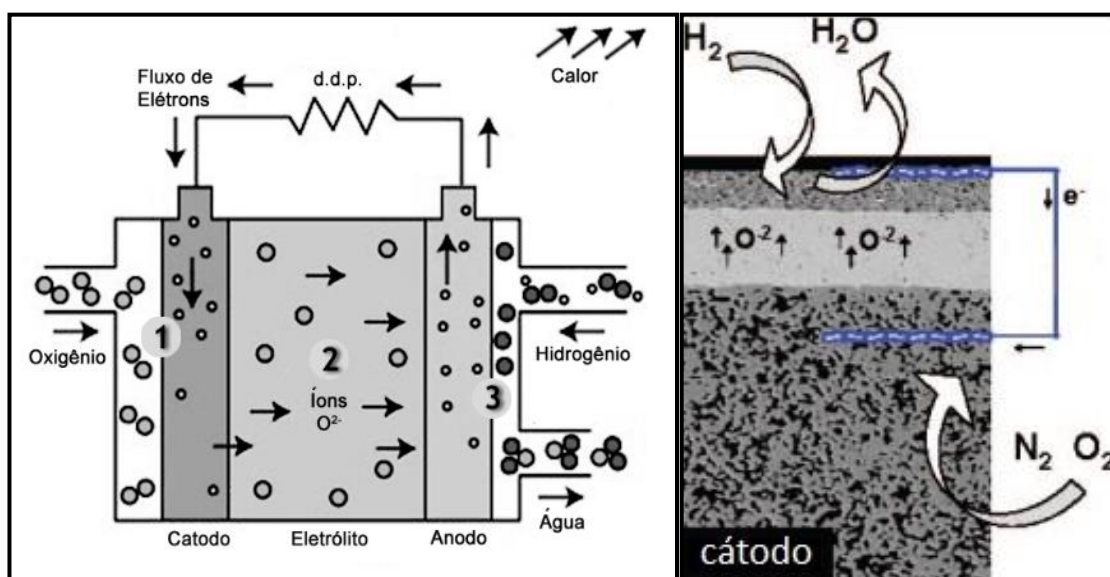
Células a combustível de óxido sólido têm atraído muita atenção como sistemas promissores para a geração de energia elétrica por causa da alta eficiência de conversão de energia química em energia elétrica. Além disso, SOFCs pode ter a vantagem da flexibilidade de combustíveis, sendo capaz de funcionar com hidrogênio, hidrocarboneto reformado e, em algumas circunstâncias, os combustíveis de hidrocarbonetos diretamente (HIRATA et al., 2009; ZHAO et al., 2011).

As SOFCs estão se destacando cada vez mais como uma das principais tecnologias limpas para a conversão de energia elétrica, devido à sua alta eficiência de conversão de energia na ordem de 45 a 60% (DIKMEN et al., 2010; KIM et al., 2013; NING et al., 2012).

São constituídas totalmente com materiais sólidos, e possuem a mais elevada temperatura de operação dos principais modelos de células a combustível (até 1000 °C), necessária para assegurar adequada condutividade iônica e eletrônica dos componentes da célula. Geralmente é utilizado um eletrólito condutor de íons oxigênio, embora existam modelos nos quais a espécie transportada é protônica. Nas SOFCs, o eletrólito é um material cerâmico, sendo muitas vezes designado como células a combustível cerâmicas (GARCIA, 2007). O Princípio de funcionamento básico de uma SOFC está representado na Figura 2.5.

Como ilustrado na Figura 2.5, o funcionamento consiste, basicamente, da dissociação dos átomos do gás oxigênio no cátodo (1), transporte dos íons pelo eletrólito (2), dissociação dos átomos de hidrogênio do combustível no ânodo e recombinação dos íons oxigênio e hidrogênio do combustível no ânodo (3). Nessa reação, os elétrons resultantes da dissociação do combustível no anodo percorrem, até o cátodo, um caminho externo à célula, aonde pode ser aproveitado seu potencial elétrico, que varia em função da eficiência da célula e das concentrações dos reagentes. Os produtos obtidos são: potencial elétrico, água e calor. Dependendo do combustível utilizado,

dióxido de carbono também pode ser emitido (STAMBOULI & TRAVERSA, 2002).



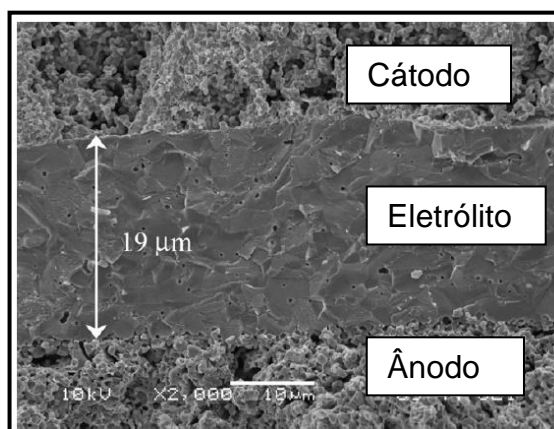
**Figura 2.5** - Representação esquemática de uma célula a combustível de óxido sólido, onde o filme fino denso compreende um condutor iônico quase puro (SUNARSO et al., 2008; GARCIA, 2007).

O eletrólito, por sua vez, deve ter elevada condutividade iônica, condutividade eletrônica desprezível (KHARTON et al., 2002), ter alta estabilidade em atmosferas redutoras e oxidantes, ser não-reativo com os demais componentes da célula (ORMEROD, 2003) e, principalmente, ser completamente impermeável, com densificação superior a 95% da densidade teórica para não permitir a mistura entre o combustível e o gás oxidante (REDDY & KARAN, 2005). Porém, se a escolha inicial de um material para eletrólito geralmente foi feita com base em suas propriedades de transporte iônico nas condições de operação do dispositivo, não se pode desprezar outras propriedades mecânicas de interesse, como resistência mecânica, tenacidade e comportamento de fluência (BADWAL & RAJENDRAN, 1994).

A Figura 2.6 apresenta as imagens da seção transversal de uma Célula a Combustível de Óxido Sólido. O filme eletrólito de Céria dopada com



Gadólínia possui cerca de 19  $\mu\text{m}$  de espessura. Boa adesão pode ser vista tanto no cátodo-eletrólito quanto no ânodo-eletrólito.

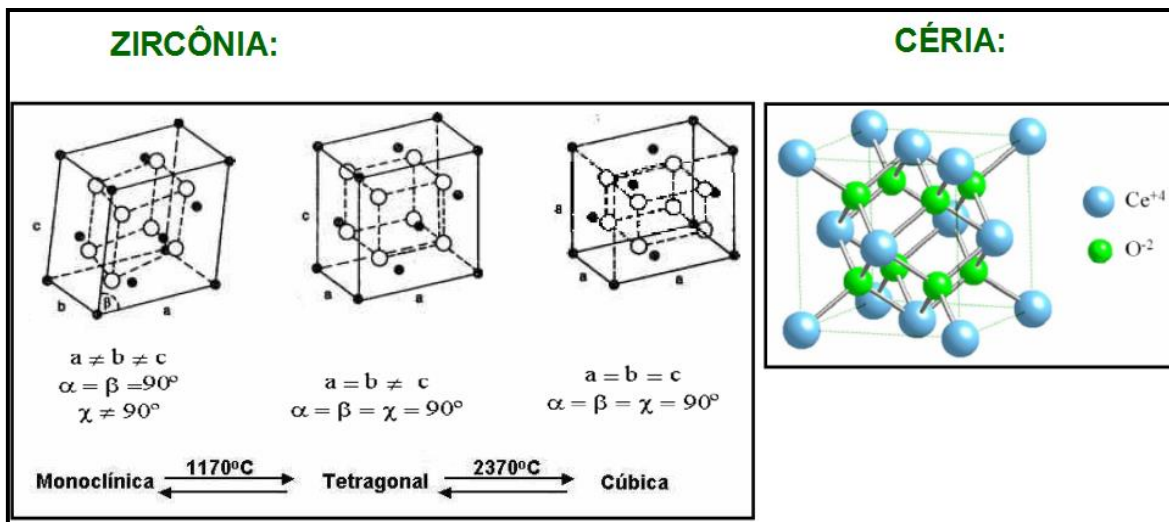


**Figura 2.6** - Compactação de eletrólito, ânodo e cátodo de uma célula a combustível de óxido sólido (ZHEN et al., 2008).

### 2.3 MATERIAIS PARA CONSTRUÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS

Na construção de eletrólitos sólidos para células combustíveis tem-se uma solução sólida com um elemento químico predominante, e a partir daí adiciona-se outros elementos estabilizantes ou dopantes que irão substituir o elemento base, e dessa forma alcançar as propriedades elétricas desejadas. Na Figura 2.7 visualiza-se os principais elementos base utilizados para a composição de eletrólitos sólidos, a Zircônia e a Céria.

A Zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) é um óxido que tem aumentado seu consumo nos últimos anos, principalmente em aplicações que exigem propriedades termomecânicas, eletroeletrônicas e químico-biológicas. Suas principais propriedades são alto ponto de fusão ( $2680^\circ\text{C}$ ), resistência à corrosão, baixa condutividade térmica, alta resistência mecânica e à abrasão, alta tenacidade, resistência ao choque térmico, alto índice de refração e boa condutividade iônica (ZHUIYKOV, 2007).



**Figura 2.7** – Principais elementos de base para a construção de eletrólitos sólidos.

Como observado na Figura 2.7, a zircônia pura ( $\text{ZrO}_2$ ) apresenta polimorfos em sua estrutura cristalina que vão desde temperatura ambiente até sua temperatura de fusão ( $2680^\circ\text{C}$ ). Estas mudanças acontecem durante aquecimento. Em condições normais de temperatura e pressão, adota a estrutura monoclinica. Com o aumento da temperatura, aproximadamente até  $1150^\circ\text{C}$  transforma-se em zircônia tetragonal com estrutura fluorita distorcida. Finalmente, à temperatura de  $2370^\circ\text{C}$  transforma-se em zircônia cúbica com estrutura fluorita (GARCIA, 2007).

Por sua vez, o elemento cério é o mais abundante entre os elementos de terras raras, perfazendo aproximadamente 0,0046% da crosta terrestre. O cério tem dois estados de oxidação, +3 e +4, sendo o mais comum o óxido de cério IV ( $\text{CeO}_2$ ) que tem estrutura cúbica do tipo fluorita, como já apresentado na Figura 2.7 (SANTHA et al., 2004).

Como já citado, para que se alcance as propriedades desejadas de condução iônica estes elementos devem ser estabilizados e/ou dopados com cátions que possuem números de valência menores como, por exemplo, os cátions alcalinos terrosos  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e os cátions com terras raras (Figura 2.8) para a formação de solução sólida substitucional (CURRIE, 1999).

1																	2														
H																	He														
3	4											5	6	7	8	9	10														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
11	12											13	14	15	16	17	18														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar														
19	20	21											22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
K	Ca	Sc											Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
37	38	39											40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
Rb	Sr	Y											Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

**Figura 2.8** – Grupo das terras raras na tabela periódica.

As terras raras ou metais de terras raras são, de acordo com a classificação da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), um grupo relativamente abundante de 17 elementos químicos, dos quais 15 pertencem na tabela periódica dos elementos ao grupo dos lantanídeos (elementos com número atômico entre  $Z=57$  e  $Z=71$ , isto é do lantânio ao lutécio), aos quais se juntam o escândio ( $Z=21$ ) e o ítrio ( $Z=39$ ), elementos que ocorrem nos mesmos minérios e apresentam propriedade físico-químicas semelhantes (NASCIMENTO & MOHALLEM, 2009).

A Tabela 2.1 apresenta as principais soluções sólidas empregadas na preparação do eletrólito, onde se observa que os principais elementos são zircônia estabilizada com ítria (YSZ) e a céria dopada com gadolínio (GDC) e Samário (SDC).

**Tabela 2.1** – Principais materiais empregados na fabricação de eletrólitos sólidos (NASCIMENTO & MOHALLEM, 2009).

Materiais Baseados no Zircônio	Dopantes	Materiais Baseados no Cério	Dopantes
YSZ	Ítrio	GDC	Gadolínio
SSZ	Escândio	SDC	Samário
CaSZ	Cálcio	YDC	Ítrio
		CDC	Cálcio

Nestes compostos é importante ressaltar que a fase cúbica da zircônia (com maior aplicação) ocorre de 2370 a 2680 °C. No entanto, com a adição de óxidos de terras raras citados anteriormente, essa fase pode permanecer estável a temperaturas inferiores, possibilitando que ela esteja presente nas temperaturas de operação das células combustíveis de eletrólito sólido (NASCIMENTO & MOHALLEM, 2009).

Sistemas de Zircônia contendo de 8 a 8,5 mol% de ítria são caracterizados por uma condutividade iônica elevada (0,18 S/cm a 1000 °C e 0,052 S/cm a 800 °C). No entanto, sistemas de YSZ com cerca de 3 mol% de ítria vem sendo utilizados devido a sua alta resistência mecânica (1000 MPa a temperatura ambiente), embora sejam caracterizados por baixa condutividade iônica, cerca de 3 vezes menor que o primeiro caso (NASCIMENTO & MOHALLEM, 2009).

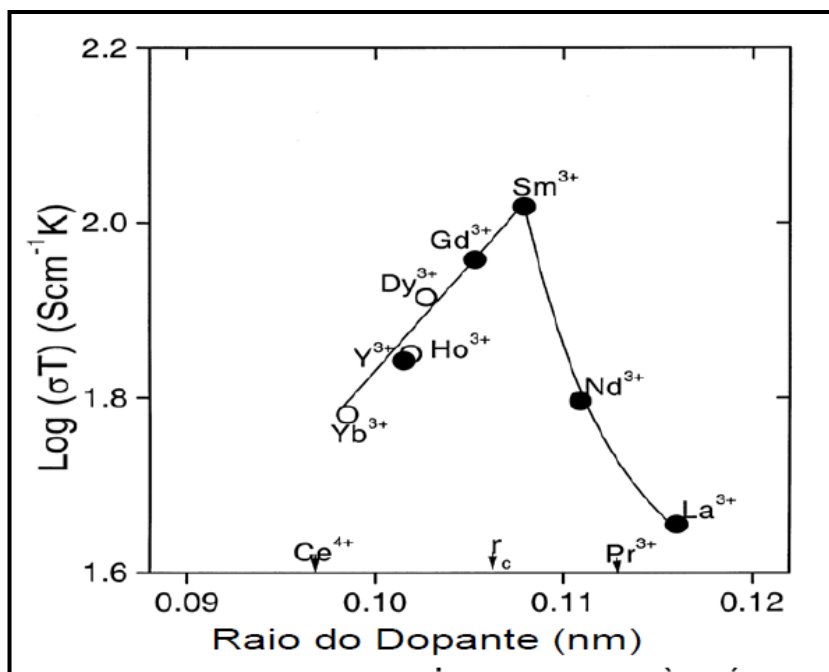
Estudos recentes, baseados em zircônia estabilizada, mostraram a exigência de temperaturas de operação na faixa de 800-1000 °C para garantirem a condutividade iônica. Por sua vez, isto obriga a que as SOFCs e algumas instalações auxiliares devam ser fabricadas a partir de materiais de alto custo, capazes de resistir a essas temperaturas. Se a temperatura de funcionamento for reduzida a temperaturas intermediárias entre 500 a 700 °C, poderão ser utilizados materiais menos dispendiosos, tais como aços nos componentes auxiliares. Dessa forma, atualmente as pesquisas estão focadas em eletrólitos baseados em óxido de cério, pois operam em temperaturas intermediárias para atingir a condução iônica desejada e, dessa forma, substituir os eletrólitos convencionais de zircônia (LAPA et al., 2010; FUENTES & BACKER, 2008; MATSUI et al., 2005; KIM et al., 2000; NASCIMENTO & MOHALLEM, 2009).

YAHIRO et al. (1988) realizaram estudo para observar a condutividade iônica total da céria dopada com vários lantanídeos na proporção  $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{LnO}_{1,5})_{0,2}$  (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Ho, Tm, Yb) (Tabela 2.2).

**Tabela 2.2** – Condutividade iônica dos sistemas de Céria dopada com elementos de terras raras a 800 °C (YAHIRO et al., 1988)

Amostra	$\sigma_i \times 10^{-2}$ (S/cm)
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{SmO}_{1,5})_{0,20}$	9,45
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{DyO}_{1,5})_{0,20}$	7,74
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{HoO}_{1,5})_{0,20}$	6,39
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{NdO}_{1,5})_{0,20}$	5,93
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{ErO}_{1,5})_{0,20}$	5,74
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{YbO}_{1,5})_{0,20}$	5,59
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{TmO}_{1,5})_{0,20}$	5,59
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{GdO}_{1,5})_{0,20}$	5,53
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{LaO}_{1,5})_{0,20}$	4,16
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{CaO})_{0,20}$	4,28
$\text{CeO}_2$	0,03
$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$	3,01

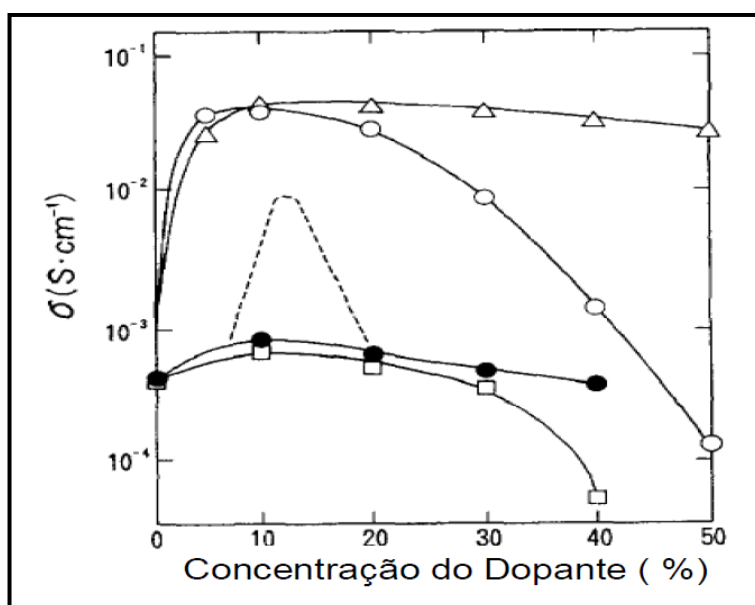
Observaram que amostras de céria dopadas com samário apresentam a maior condutividade iônica a 800 °C ( $9,45 \times 10^{-2}$  S/cm) enquanto que a dopagem com Gd forneceu valor 50% inferior ( $5,53 \times 10^{-2}$  S/cm) e o menor valor foi obtido para a dopagem com lantânio ( $4,16 \times 10^{-2}$  S/cm). Os autores observaram também que a condutividade iônica aumenta com o valor do raio iônico do Yb até o Sm, mas decai a partir de um raio maior que 0,109 nm, como também foi observado por (HUI et al., 2007) e que pode ser ilustrado na Figura 2.9.



**Figura 2.9** – Variação da Condutividade iônica em relação ao raio do aditivo, para soluções sólidas de  $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{TR}_{1,5})_{0,2}$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (EGUCHI et al., 1992).

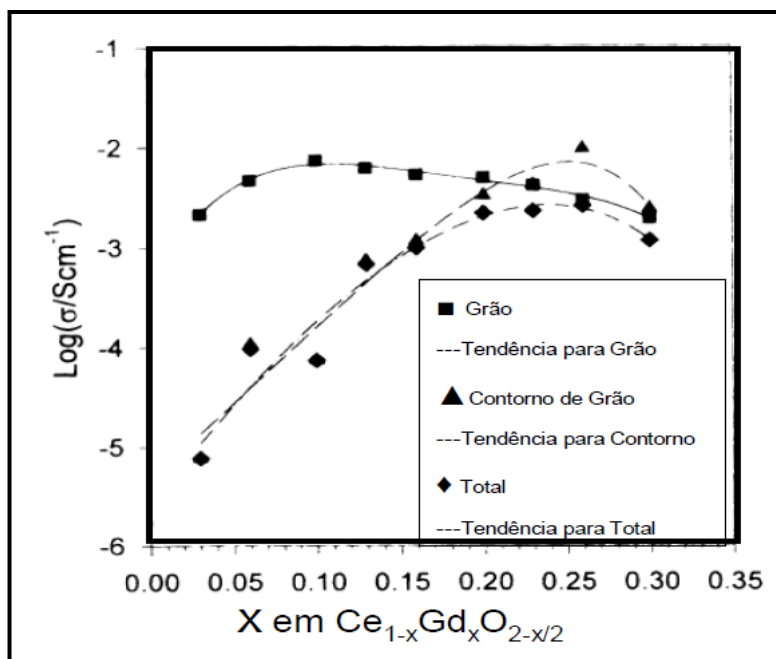
Segundo ARAUJO (2011), para escolha dos possíveis dopantes pode-se observar a menor diferença entre o raio atômico do cério e de seus dopantes, proporcionando uma menor distorção na rede cristalina e favorecendo a condutividade elétrica. De acordo com MOGENSEN et al., (2000) a distorção é relacionada com a inclinação da curva de Vegard e se aplica para soluções sólidas substitucionais formadas pela distribuição aleatória de íons, assumindo-se que a variação nos parâmetros de rede da célula unitária com a composição é governada somente pelos tamanhos dos íons. Esta lei estabelece que a variação do tamanho da célula unitária obedece a uma relação linear com o aumento do raio iônico. Dessa forma, o valor do raio iônico para a qual a inclinação é zero é chamado de raio iônico crítico e utilizado como uma referência na escolha de possíveis dopantes, que pode ser visualizado através da seta na Figura 2.9, com o valor de 1,038 Å (MOGENSEN et al., 2000). De acordo com esse princípio, o gadolínio e o samário são apontados como os melhores dopantes devido à pequena distorção na rede.

A dispersão entre os valores de condutividade para um mesmo dopante encontrado na literatura deve-se a diferentes concentrações utilizadas. Embora o limite de solubilidade de elementos trivalentes na céria seja próximo de 40% molar, estudos mostram que a condutividade elétrica atinge o maior valor para concentrações de 10 a 20 % em mol para o Samário e Gadolínio e aproximadamente 5% em mol para ítrio. Vários trabalhos reportam o comportamento da condutividade elétrica em função da concentração de dopantes como é apresentado na Figura 2.10.



**Figura 2.10** – Condutividade elétrica total a 800 °C em função da concentração em diversos dopantes ( $\Delta$ )(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(SrO)<sub>x</sub>; ( $\circ$ )(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(CaO)<sub>x</sub>; ( $\square$ )(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(BaO)<sub>x</sub>; ( $\bullet$ )(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(MgO)<sub>x</sub>; (---) (ZrO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(CaO)<sub>x</sub> (INABA et al., 1996).

Além disso, observa-se pela Figura 2.11, uma considerável diferença entre as condutividades iônicas do grão e do contorno de grão de acordo com a concentração de dopantes.



**Figura 2.11** – Condutividade elétrica a 500 °C em função da concentração de dopante para a condutividade total, de grão e de contorno de grão (INABA & TAGAWA, 1996).

Enquanto os resultados da literatura sobre a dopagem de céria convergem para a utilização de samária e gadolínio como melhores dopantes para a condutividade elétrica da céria, não há consenso sobre a concentração ideal (KHARTON & MARQUES, 2002), apontando um maior valor na condutividade elétrica de grão para uma dopagem com gadolínio de 10%. Contudo a condutividade total apresentou seu maior valor com a concentração de 20% e esse resultado é atribuído a forte influência do contorno de grão na condutividade total.

## 2.4 CONDUÇÃO IÔNICA EM ELETRÓLITOS SÓLIDOS

A condução de uma corrente elétrica surge a partir do movimento de partículas eletricamente carregadas, em resposta a um campo elétrico aplicado externamente. Na maioria dos materiais sólidos, uma corrente elétrica resulta do fluxo de elétrons, o que é denominado condução eletrônica ( $\sigma_{eletrônica}$ ). Mas também existe nos materiais iônicos, uma corrente elétrica produzida a partir do movimento líquido dos íons carregados; o que é



conhecido como condução iônica ( $\sigma_{iônica}$ ). Então, a condutividade total de um material iônico ( $\sigma_{total}$ ) é igual à soma das condutividades eletrônica e iônica como se apresenta na equação (2.1) (CALLISTER & WILEY, 2007).

$$\sigma_{total} = \sigma_{eletrônica} + \sigma_{iônica} \quad (2.1)$$

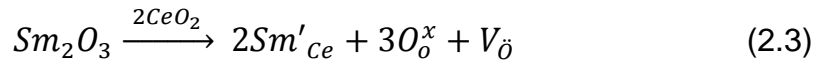
Idealmente no caso dos eletrólitos sólidos, a condutividade eletrônica é desprezível e a condutividade elétrica é essencialmente iônica. Isto significa que a concentração de defeitos iônicos deve ser superior à de defeitos eletrônicos. A dependência da condutividade iônica com a temperatura é expressa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

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (2.2)$$

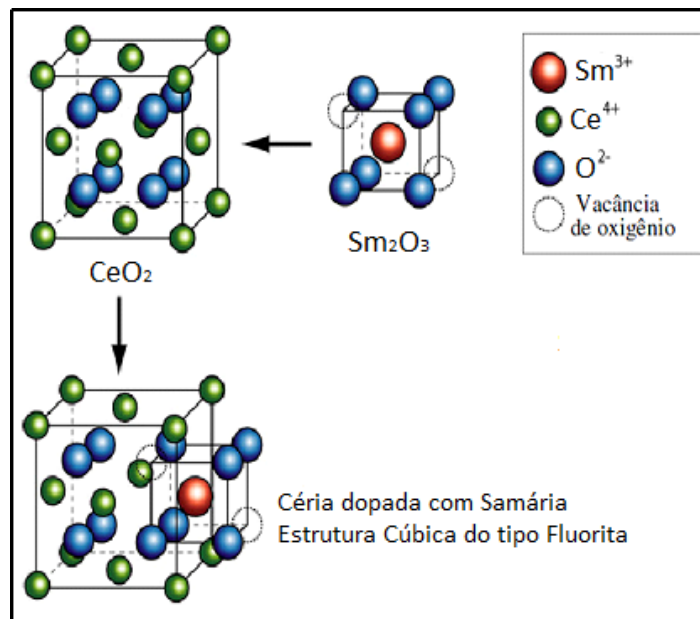
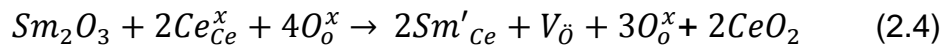
Onde  $\sigma_0$  é o fator pré-exponencial da condutividade,  $E_a$  é a energia de ativação do processo de condução,  $K$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta.

Como observado, Céria dopada com óxidos de terras raras é um candidato potencial para aplicação como eletrólito sólido de SOFCs, devido à sua condutividade iônica relativamente alta em temperaturas intermediárias (MOGENSEN et al., 2000). Cério puro em si não é conhecido por ser um bom condutor iônico, mas a dopagem com óxidos de terras raras cria vacâncias de oxigênio, que resulta em um aumento significativo na condutividade iônica de oxigênio. Experimentos de impedância com céria dopada com diferentes cátions trivalentes mostram uma correlação entre a condutividade iônica de oxigênio e tamanho do dopante (BALAZS & GLASS, 1995).

A dissolução de um óxido de terras-raras  $TR_2O_3$  na estrutura fluorita da Céria conduz à formação de vacâncias de oxigênio  $VO \bullet \bullet$  (notação Kröger-Vink), que aumentam significativamente a condutividade iônica da Céria (GROPE et al., 2012; KRÖGER & VINK, 1956) .

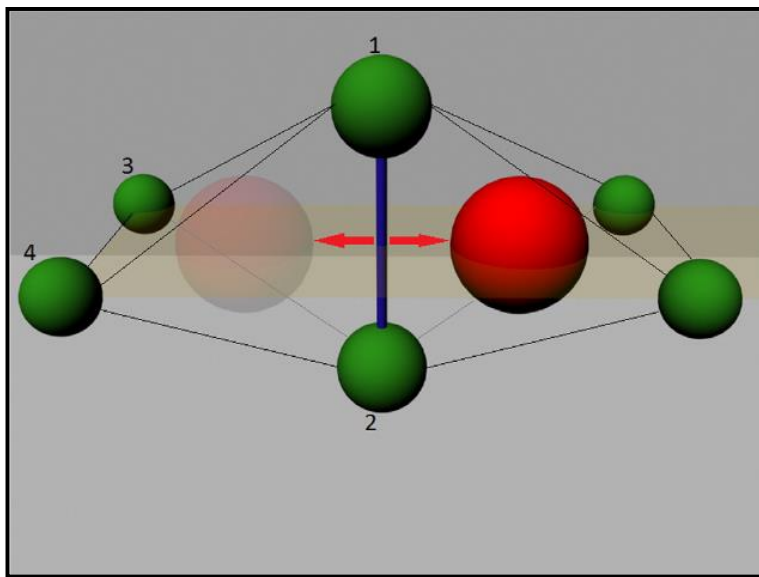


No óxido de cério, quando dopado com óxidos de terras raras ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ) ocorre a substituição parcial de alguns íons Ce por íons de terras raras na estrutura cristalina dando origem a uma solução sólida do tipo substitucional, onde o cátion do aditivo assume a posição do cátion hospedeiro. Devido à diferença de valência entre os cátions hospedeiro ( $\text{Ce}^{4+}$ ) e aditivo ( $\text{Sm}^{3+}$ ), são formados defeitos complementares, para que a condição de neutralidade elétrica seja mantida. A introdução do óxido de samário na estrutura cristalina do óxido de cério ocorre de acordo com a equação (KRÖGER & VINK, 1956) (YOSHIDA & INAGAKI, 2006) e ilustrado na Figura 2.12, na qual, de acordo com a notação de Kröger e Vink,  $\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$  e  $\text{O}_o^x$  representam as espécies em seus sítios regulares na rede,  $\text{Sm}_{\text{Ce}}$  corresponde ao  $\text{Sm}^{3+}$  em substituição ao  $\text{Ce}^{4+}$ , com formação de uma carga negativa, e  $\text{V}_o$  é a vacância de oxigênio formada (positivamente carregada), como defeito complementar. Para cada dois íons  $\text{Ce}^{4+}$  substituídos, uma vacância de oxigênio é formada.



**Figura 2.12** - Estrutura Cristalina da Céria dopada com Samária.

A Figura 2.13 apresenta o ambiente típico de um íon oxigênio e uma vacância de oxigênio vizinho, onde ambos são tetraedricamente coordenados por quatro cátions. O íon pode executar um salto para a vacância através do cruzamento da aresta que é formada pelos dois tetraedros adjacentes. Este salto é termicamente ativado e tem uma energia de ativação que depende do meio ambiente local, ou seja, a ocupação dos sítios de cátions com íons dopantes e a ocupação de sítios de oxigênio com outras vacâncias de oxigênio (GROPE et al., 2012).



**Figura 2.13** - Íons de oxigênio (vermelho) ocupando um cátion tetraedro (verde) na estrutura fluorita cúbica. O tetraedro adjacente é vazio, isto é ocupada por uma vacância de oxigênio (luz vermelha). Durante um salto o íon de oxigênio tem de atravessar a "borda salto" (linha azul). Posições de cátions 1-4 podem ser ocupadas por íons de cério ou por dopantes (GROPE et al., 2012).

Em JANEK et al. (2009), mostra-se que é possível decompor a energia de migração em três contribuições:

$$E_{mig} = \Delta E_{Edge} - N_{RE}\Delta E_{NN} - N_{VV}\Delta E_{VV} \quad (2.5)$$

O termo em primeiro lugar,  $\Delta E_{Edge}$  é a energia que é necessária para atravessar a aresta comum entre os dois tetraedros adjacente. Como pode

ser visto na Figura acima, existem 3 configurações possíveis para os cátions nas posições 1 e 2, Ce-Ce, Ce-TR e TR-TR. Para a borda Ce-Ce um valor  $\Delta E_{\text{Edge}}(\text{Ce-Ce}) = 0,5 \text{ eV}$  foi encontrado, enquanto que os outros dois valores dependem fortemente do elemento de terra rara dopante.  $\Delta E_{\text{NN}}$  é a energia de repulsão entre a vacância de oxigênio e os outros dois sítios vizinhos mais próximos do cátions 3 e 4, onde  $N_{\text{RE}}$  é o número de dopantes nesses sítios. Finalmente, o terceiro termo descreve a repulsão entre duas vacâncias de oxigênio em locais vizinhos mais próximos (GROPE et al., 2012).

Segundo KIM et al. (2013), a condutividade iônica aumenta com o aumento do parâmetro de rede na rede fluorita da céria, conseqüentemente com o aumento do raio iônico do dopante ( $\text{Gd} < \text{Sm} < \text{Nd}$ ), bem como da composição (10 mol% < 20 mol%) a 600 ° C. Além disso, a menor temperatura de sinterização, com boa densificação (>90%), aumenta a condutividade iônica, devido aos efeitos deletérios de impurezas de  $\text{SiO}_2$  e carga espacial que se acumulam nos contornos de grão quando sinterizados em altas temperaturas ou tempos de sinterização. Os resultados destes estudos demonstraram que a combinação de nanopartículas e de baixa temperatura de sinterização podem efetivamente diminuir a resistência dos contornos de grão.

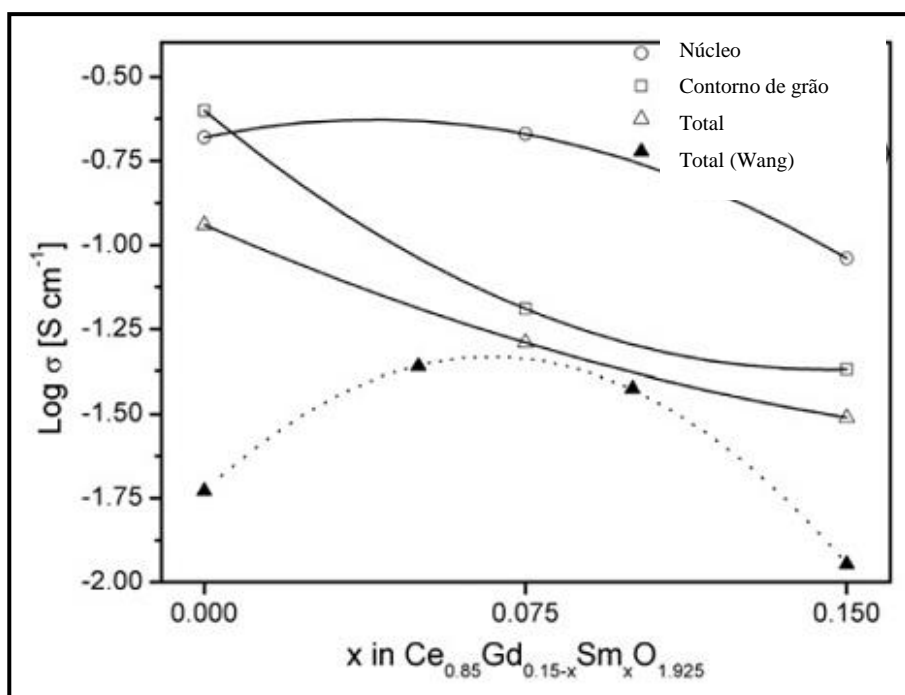
De fato, segundo DING et al. (2010), para a maioria dos eletrólitos sólidos, tais como zircônio estabilizado e óxido de cério dopado, já é bem conhecido que a segregação de cátions do dopante, bem como as impurezas de  $\text{SiO}_2$  no contorno de grão dão origem a efeitos de bloqueio sobre a condutividade iônica. Segregação de soluto em geral é considerado como uma fonte de "intrínseca" de bloqueio da condutividade iônica, como mostrado por estudos sobre materiais de eletrólitos de pureza elevada, que a condutividade do grão foi de 2 a 3 vezes superior à condutividade dos contornos de grão sem teor em  $\text{SiO}_2$  detectável nos materiais de partida.

MORI et al. (2004) preparou dois tipos de nanopartículas de Céria dopada, com diferentes morfologias: um era redonda e a outra foi alongada. Cerâmicas densas derivadas destes pós mostraram diferenças

microestruturas e, portanto, diferentes propriedades condutoras iônicas. Cerâmicas preparadas a partir de partículas em forma redonda tiveram condutividade muito mais elevada do que as de pós com uma morfologia alongada. Além disso, as partículas alongadas apresentaram maiores energias de ativação para a condução de íons oxigênio. Normalmente, os pós com pequeno tamanho, forma regular e alta homogeneidade são favoráveis para o processamento de cerâmicas com elevada condutividade.

ZAJAC, et al. (2008) testaram ítrio, samária e neodímio como codopantes para a céria dopada com gadolínio. A condutividade elétrica de grão apresentou um aumento proporcional à quantidade de codopante em todas as combinações.

Contudo a condutividade elétrica total e de contorno de grão não se mostraram beneficiadas pelo segundo dopante de modo que seus valores diminuíram com o aumento da quantidade de dopantes e no caso da codopagem com samária o resultado mostrou-se diferente ao que foi observado por WANG et al. (2004a) (Figura 2.14).



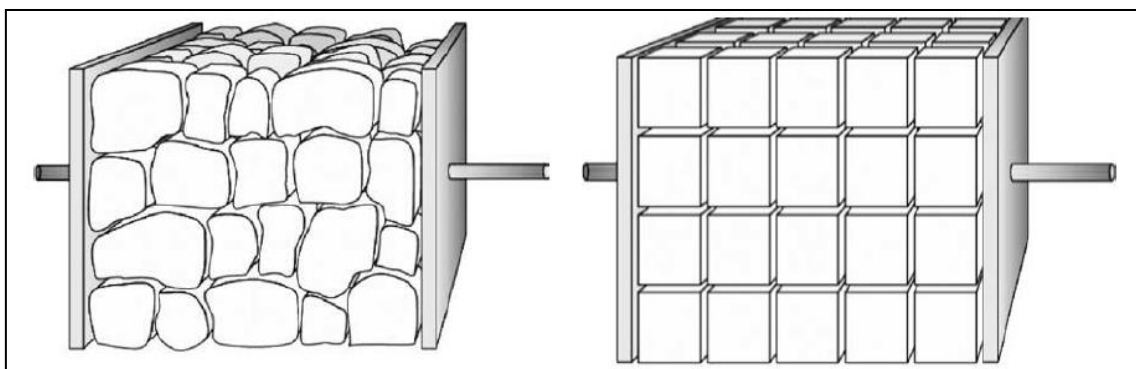
**Figura 2.14** – Condutividade elétrica de Céria duplamente dopada a temperatura de 700 °C (ZAJAC & MOLEND, 2008).

Em tese, para um determinado dopante como Gd e Sm, a condutividade iônica deveria ser a mesma quando a concentração do dopante fosse fixa. No entanto, observa-se grande diferença na condutividade, bem como nos valores da energia de ativação, mesmo com o mesmo dopante e concentração idêntica. Estes resultados demonstram que as características elétricas das cerâmicas de óxido sólido não dependem somente das suas composições, mas também das características microestruturais incluindo o tamanho do grão, a natureza do contorno de grão, porosidade, bem como o nível de impurezas (WANG et al., 2004a; JACOBSON, 2009).

#### 2.4.1 Espectroscopia de Impedância

A impedância elétrica é expressa como um número complexo, possuindo uma parte real, equivalente a uma resistência  $R$ , e uma parte imaginária, dada pela reatância (capacitiva ou indutiva). Ela indica a oposição total que um circuito oferece ao fluxo de uma corrente elétrica variável.

A componente imaginária da corrente medida decorre de reatâncias capacitivas ou indutivas dos grãos e dos contornos de grãos, segundo o "modelo de tijolos empilhados" (bricklayermodel), o qual representa os grãos de forma e tamanho variados por blocos cúbicos homogêneos, conforme ilustrado na Figura 2.15.



**Figura 2.15** - Ilustração do modelo de empilhamento de tijolos usado para representar a microestrutura de um material cerâmico policristalino (GUO & WASER, 2006).

Através da espectroscopia de impedância pode-se estudar as respostas elétricas de eletrólitos sólidos e líquidos, caracterizar componentes elétricos como capacitores, resistores e indutores. A espectroscopia de impedância envolve medidas elétricas relativamente simples, cujos resultados podem ser frequentemente relacionados com variáveis físicas complexas como (MUÑOZ, 2010):

- Transporte de massa;
- Taxas e reações químicas;
- Corrosão;
- Propriedades dielétricas e efeitos de polarização;
- Defeitos;
- Microestrutura e influências composicionais na condutividade de sólidos.

A impedância fornece a defasagem entre a tensão alternada aplicada em um eletrólito e a resposta fornecida em termos de corrente alternada. Aplicando-se então uma corrente alternada  $V(t)$ :

$$V(t) = V_{\text{máx}} \times \text{sen}(wt) \quad (2.6)$$

de frequência angular  $\omega = f \cdot 2\pi$ .

Tem-se como resposta uma corrente alternada senoidal  $I(t)$ :

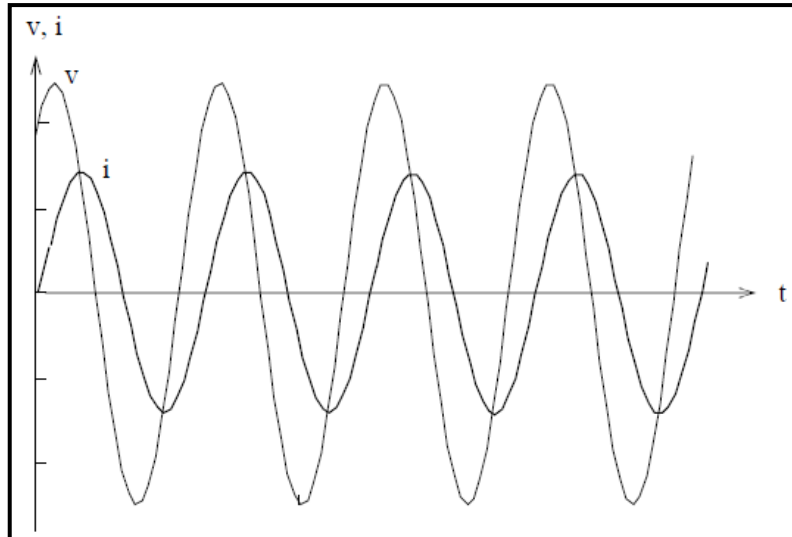
$$I(t) = I_{\text{máx}} \times \text{sen}(wt + \alpha) \quad (2.7)$$

onde  $\alpha$  varia com a frequência do sinal aplicado e representa o ângulo de defasagem.

Sendo a impedância o quociente entre a tensão e a corrente alternadas em função da frequência:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (2.8)$$

Observa-se então, através das equações e da Figura 2.16, que pode-se representar sinais de tensão e de corrente alternadas senoidais no chamado domínio do tempo ou domínio temporal, pois são funções do tempo.

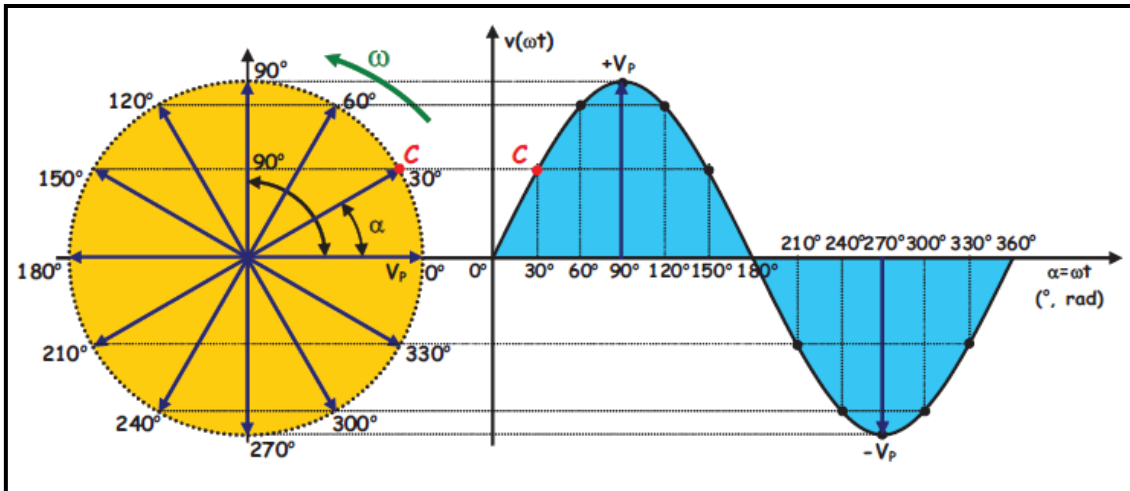


**Figura 2.16** – Representação de corrente e tensão alternadas em função do tempo (sinais senoidais) (MUSSOI, 2008).

Estas expressões matemáticas para tensões e correntes, na forma trigonométrica do domínio do tempo, não permitem métodos práticos para análise de circuitos elétricos, pois não são fáceis de serem algebricamente operadas.

Desta forma, do estudo da física, sabemos que um ponto se deslocando em um movimento circular uniforme (movimento harmônico) pode ser representado através de suas projeções num plano cartesiano formando uma senóide, como mostra a Figura 2.17. A recíproca também é verdadeira, ou seja, uma senóide pode ser representada pelas projeções de seus pontos como um ponto girando em um movimento circular uniforme (MUSSOI, 2006).





**Figura 2.17** – Projeções de valores instantâneos de um sinal senoidal (MUSSOI, 2008).

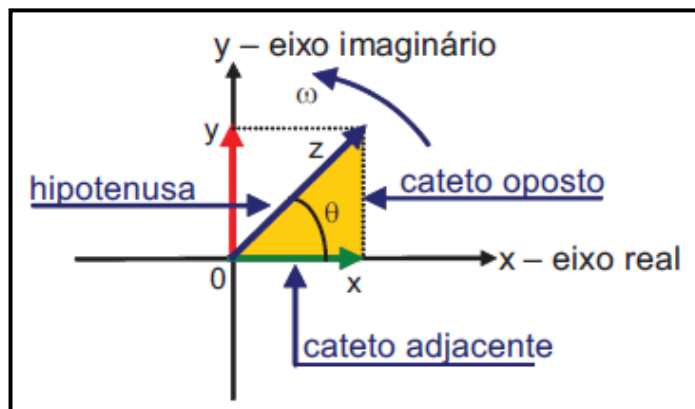
Cada ponto de uma senóide pode ser representado por um vetor de módulo constante numa posição diferente, como indicado na Figura 2.17. A medida que a senóide é descrita o vetor assume posições diferentes. Quando a senóide completa um ciclo, o vetor descreveu um giro completo e se encontra na mesma posição inicial novamente. Este vetor é, portanto, um vetor girante. Se o ciclo da senóide foi descrito num dado intervalo de tempo (período  $T$ ), o vetor deu uma volta completa no mesmo período da senóide. Assim, podemos concluir que para uma dada frequência  $f$  do sinal senoidal, o movimento harmônico (giratório) do vetor possui a mesma frequência e, portanto o vetor gira no sentido anti-horário com a mesma frequência ou velocidade angular  $\omega$  da senóide.

Desta forma, considerando que este vetor radial:

- Gira à mesma frequência angular  $\omega$  constante da senóide de origem;
- Possui mesma frequência  $f$  e período que a senóide de origem;
- A cada volta se encontra na mesma posição inicial correspondente ao ângulo de fase inicial  $\theta$  da senóide de origem;
- Possui um módulo constante e igual ao valor de pico  $V_p$  da senóide de origem.

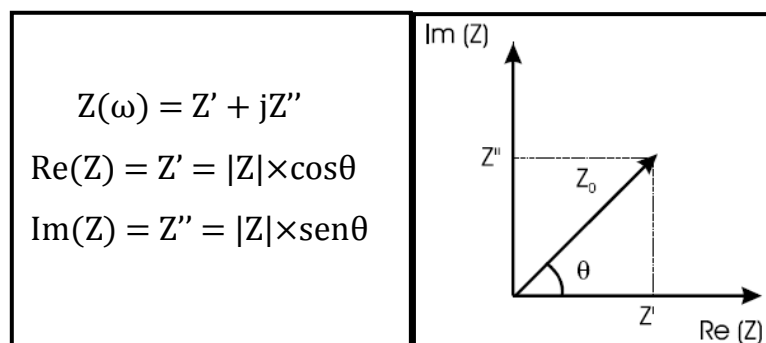
Então esse vetor girante possui os mesmos parâmetros que descrevem a senóide e considerando uma dada frequência, para defini-lo basta o seu módulo e o seu ângulo de fase inicial. A este vetor radial denomina-se de Fasor (MUSSOI, 2008).

Para que estes fasores permitam facilidade nas operações algébricas dos sinais que eles representam, como na aplicação dos métodos de análise de circuitos elétricos de corrente alternada, é necessária uma ferramenta matemática para representar tais fasores. Esta ferramenta faz uso dos números complexos e de sua álgebra, como visualiza-se na Figura 2.18.



**Figura 2.18**– Representação de um Fasor no plano cartesiano complexo (MUSSOI, 2008).

Desta maneira, utilizam-se números complexos para representar a impedância, recorrendo-se às seguintes equações da Figura 2.19(MUÑOZ, 2010):



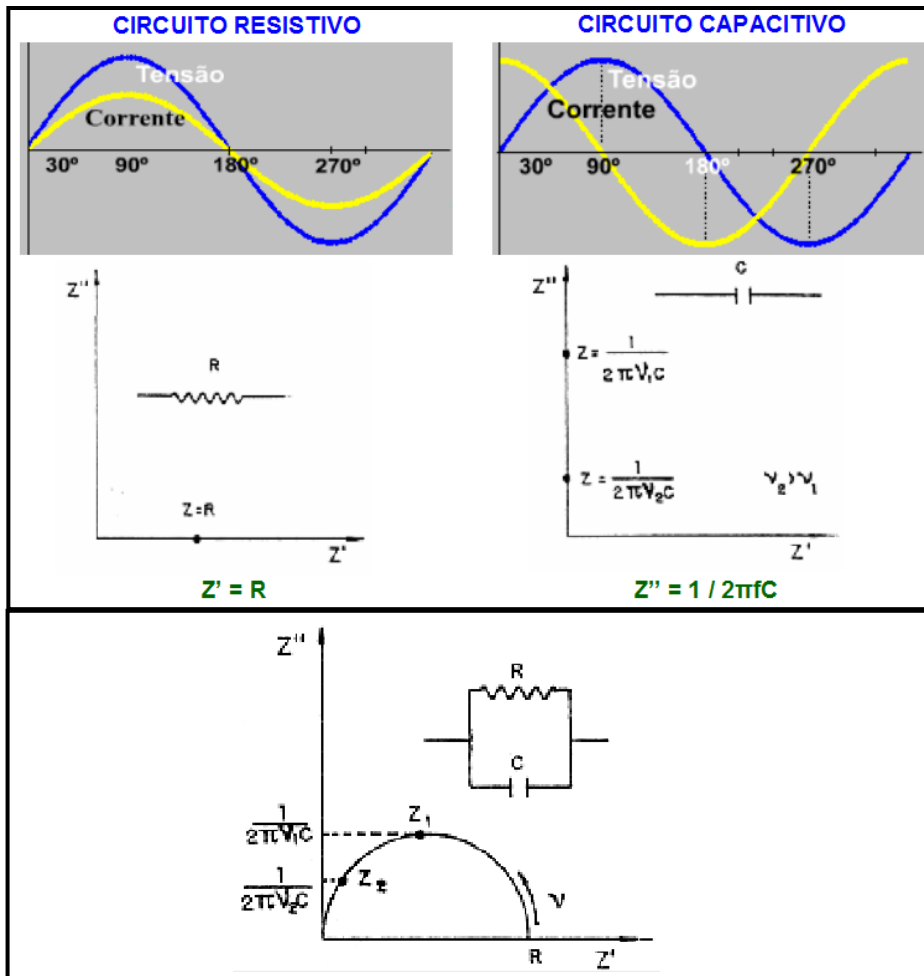
**Figura 2.19** – Representação da Impedância no Plano Complexo (MUÑOZ, 2010).

Onde  $Z'$  é a componente real da impedância ( $\text{Re}(Z)$ ), representando a parte resistiva;  $Z''$  é a componente imaginária da impedância ( $\text{Im}(Z)$ ), representando a reatância capacitiva ou indutiva,  $j$  como sendo o operador imaginário ( $j = \sqrt{-1}$ ),  $Z_0$  o módulo e  $\theta$  o ângulo ou argumento (MUÑOZ, 2010).

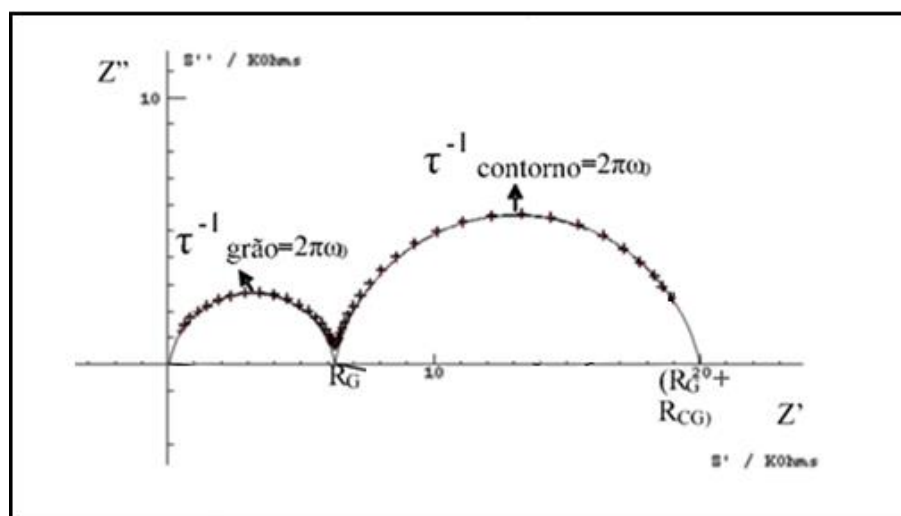
Para análise do espectro de impedância pode-se considerar que a resposta do material pode ser representada por circuitos elétricos relativamente simples, os quais são chamados de circuitos equivalentes. A Figura 2.20 representa a resposta senoidal dos principais circuitos elétricos (resistivo e capacitivo), estudados na espectroscopia de impedância, como também no plano complexo, quando é aplicada uma tensão alternada em função da frequência.

Uma resistência é considerada um caminho condutivo. Assim, um certo resistor em um circuito pode ser considerado como a porção condutiva do volume do material ou ainda, etapas da reação química nos eletrodos. As capacitâncias e indutâncias por sua vez são associadas à regiões polarizadas (de cargas espaciais) com adsorção específica e processos de electrocristalização dos eletrodos (ANTUNES, 2009).

Nos espectros de impedância é possível observar semicírculos que estão associados a um efeito de polarização característico de cada região do material (grão e contorno de grão) e podem ser representados por um circuito elétrico do tipo RC em paralelo. Deste modo, o espectro de impedância de um material policristalino pode ser representado por dois circuitos elétricos montados em série, sendo um associado ao comportamento do interior do grão e o outro ao contorno de grão, como apresentado na Figura 2.21 (ANTUNES, 2009).



**Figura 2.20** – Resposta de alguns circuitos elétricos, no plano complexo, quando submetidos a uma tensão alternada em função da frequência (MUSSOI, 2008; MUÑOZ, 2010).



**Figura 2.21** – Respostas elétricas no plano complexo de um material policristalino (Adaptado de ANTUNES, 2009).

Na Figura pode-se visualizar a frequência média da relaxação associado a cada mecanismo de polarização de diferentes regiões do material. As frequências de relaxação  $2\pi\omega$  correspondem respectivamente ao grão e contorno de grão (ANTUNES, 2009).

A análise deste espectro de impedância fornece os elementos do circuito equivalente, isto é, a resistência e capacitância características de cada região da microestrutura. O valor de R pode ser obtido diretamente do espectro de impedância no plano complexo, onde seu valor é igual ao diâmetro do semicírculo, lido no eixo dos reais (Re(Z)).

Desta forma, conhecendo-se a resistência elétrica associada ao interior do grão e ao contorno de grão, pode-se calcular a condutividade elétrica mediante as seguintes equações:

$$\sigma_g = \frac{L}{(R_g \times A)} \quad (2.9)$$

$$\sigma_{cg} = \frac{L}{(R_{cg} \times A)} \quad (2.10)$$

$$\sigma_t = \frac{L}{(R_{cg} \times R_{cg}) \times A} \quad (2.11)$$

Onde “L” é a espessura da amostra; A é a área do eletrodo,  $\sigma_g$  é a condutividade elétrica associada ao grão;  $\sigma_{cg}$  é a condutividade elétrica associada ao contorno de grão;  $\sigma_t$  é a condutividade elétrica total;  $R_g$  é a resistência elétrica do grão e  $R_{cg}$  é a resistência elétrica do contorno de grão.

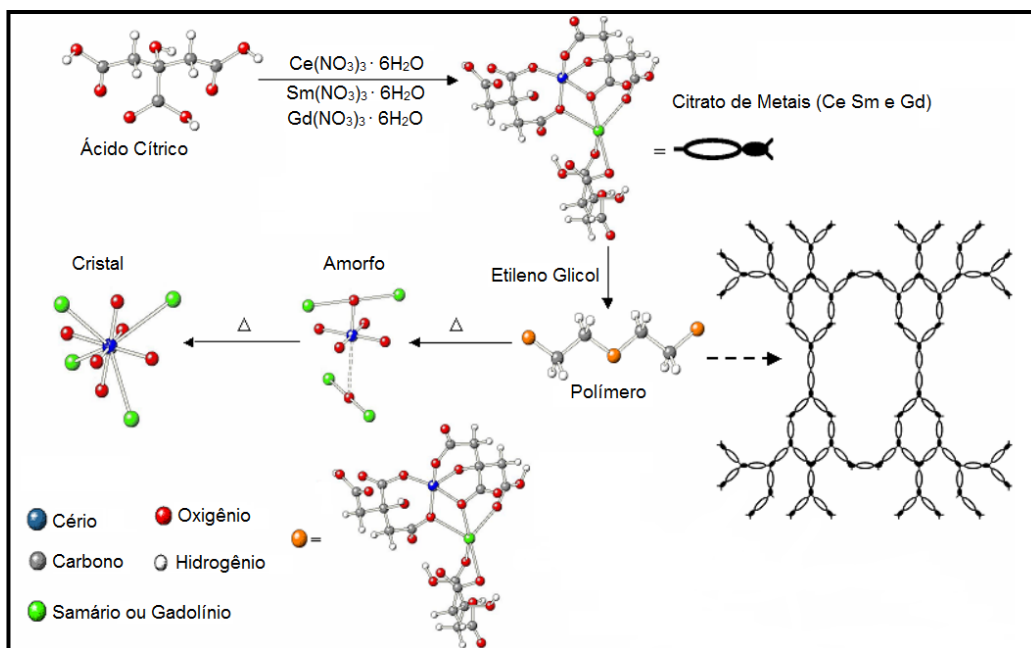
## **2.5 OBTENÇÃO DO ELETRÓLITO SÓLIDO CERÂMICO**

A obtenção de um eletrólito sólido com elevada condutividade iônica é influenciada por diferentes fatores, sendo os mais importantes a eleição dos materiais e os procedimentos experimentais para a obtenção final dos corpos de prova que foram testados eletricamente. Já foram referenciadas as características que devem possuir os materiais para ser considerado um eletrólito sólido, mas as propriedades destes materiais são alteradas significativamente com os procedimentos experimentais. Por isso, é importante fazer uma revisão dos aspectos mais relevantes dos processos envolvidos desde a obtenção dos pós do sistema proposto, até a conformação e caracterização dos corpos de prova que foram testados como eletrólito sólido (MARTÍNEZ, 2012).

### **2.5.1 Método Pechini**

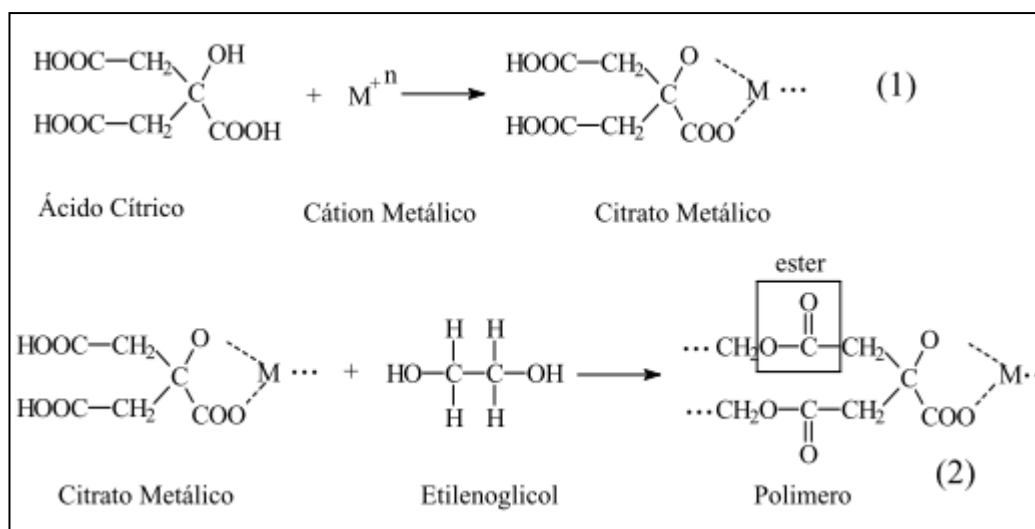
O método Pechini (PECHINI, 1967) é uma técnica de química úmida, que se tornou um método sintético atraente para a preparação de vários óxidos inorgânicos de componentes. Este método proporciona várias vantagens para o processamento de pós cerâmicos, tais como uma mistura uniforme de multicomponentes em escala molecular, um controle preciso da estequiometria e homogeneidade (CHOI et al., 2008). Outra vantagem, talvez a maior, é que as temperaturas requeridas para obtenção dos materiais são mais baixas comparadas as de mistura convencional de óxidos (JUNIOR, 2007).

Este método é um procedimento consagrado para síntese de diversos materiais e é baseado na quelação ou complexação de cátions metálicos por um ácido hidrocarboxílico, de acordo com as Figuras 2.22 e 2.23. Neste método, o processo de quelação ocorre quando os metais de interesse e o ácido cítrico, que faz a função do ácido hidrocarboxílico, são misturados em água. O ácido cítrico coordena-se aos metais respeitando o número de ligantes que o metal aceita (CHOI et al., 2008).



**Figura 2.22** – Esquema de síntese de óxidos genéricos pelo método dos precursores poliméricos (Adaptado de JUNIOR, 2007).

A adição de etilenoglicol à mistura leva à formação de um éster, como apresentado na Figura 2.23 que ao ser aquecido, polimeriza formando uma matriz orgânica através da solução.



**Figura 2.23** - Esquema das reações desenvolvidas no processo Pechini (JUNIOR, 2007).

Finalmente, os componentes orgânicos são removidos pela pirólise da mistura entre 400°C e 800°C. Certos ácidos hidroxicarboxílicos, como o ácido

cítrico, láctico, tartárico e glicólico, formam quelatos com íons metálicos. O ácido cítrico, quando comparado com a maior parte dos ácidos, é o mais usado em processamento de materiais cerâmicos por precursores orgânicos. Os complexos citratos de íons metálicos típicos tendem a ser estáveis devido à coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um hidroxílico (NEGREIROS, 2014).

De acordo com o trabalho de (MARTÍNEZ, 2012) no decorrer dos anos uma modificação ao método original foi a alteração das proporções da solução composta pelo AC e o EG, já que estudos baseados na viscosidade da solução indicam que a reação de gelificação toma lugar quando a mistura contém entre o 40 e o 57% de AC. Utilizar uma proporção adequada de AC-EG permite obter uma resina polimérica altamente porosa formando uma espécie de “espuma”. Esta espuma indica que as reações quelantes ocorreram de forma homogênea e a expansão desta indica uma adequada eliminação do EG, reduzindo a quantidade de aglomerados densos e evidenciando a geração de pós cerâmicos finos (TAI & LESSING, 1992).

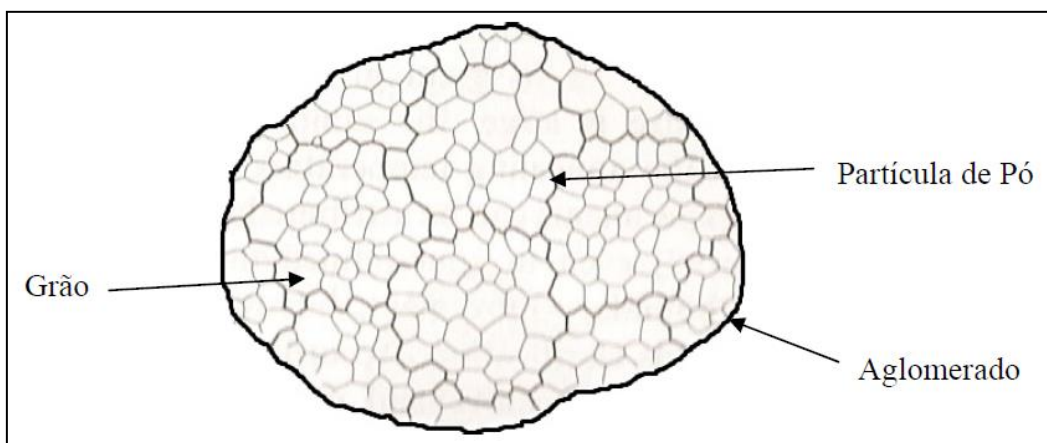
De acordo com os estudos de (VERONEZE, 2011), outra modificação ao processo foi o aumento do pH desta solução polimérica através da adição do Hidróxido de Amônio fazendo com que ocorra um aumento na quantidade de ligações metal-oxigênio que se formam, até completa formação do óxido, mostrando uma maior cristalização em pH alcalino. Tal fato advém do aumento de hidroxilas no meio da síntese, conforme observado, provocando uma maior combustão das espécies orgânicas presentes, ocasionando a aceleração do processo de cristalização.

Uma das desvantagens desse método é a grande presença de material orgânico, resíduo dos precursores com esqueleto carbônico utilizados durante a síntese, no material obtido. Tem-se então, uma fase inorgânica de interesse e uma fase orgânica que não interessa. Essa desvantagem do método pode ser facilmente contornada, uma vez que para eliminar a matéria orgânica pode-se submeter o pó a um tratamento térmico à baixa temperatura, chamado de calcinação (CHOI et al., 2008).



## 2.5.2 Sinterização de pós cerâmicos

A Figura 2.24 ilustra a representação esquemática de um sistema de partículas fracamente ligadas entre si, apresentando-se com aspecto de aglomerado. Partículas, por sua vez, é um conjunto de grãos que possuem orientações e posições distintas entre si, influenciando diretamente na obtenção de corpos compactos, necessitando de alta pureza e menor tamanho médio possível, apresentando maior área superficial e, conseqüentemente menor temperatura de sinterização requerida para obtenção de materiais com alta densidade relativa, característica fundamental para uma boa condutividade iônica (PALMERA, 2008).

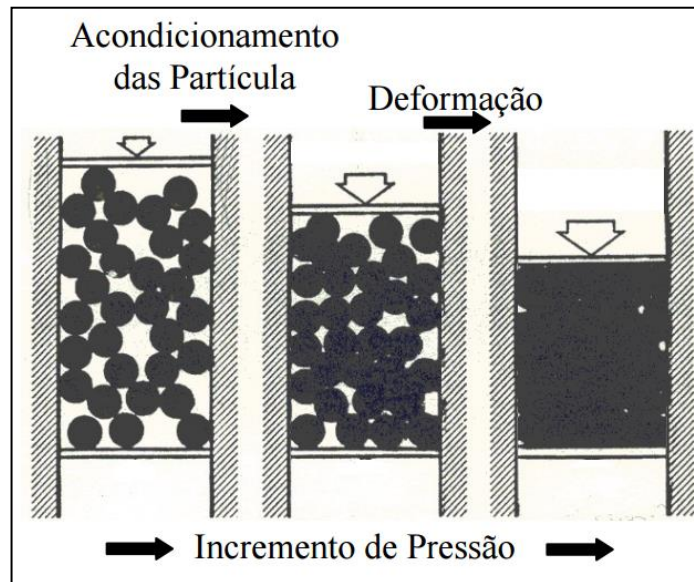


**Figura 2.24** – Terminologia comum dos elementos, em um sistema de partículas policristalinas (PALMERA, 2008).

Os pós devem possuir estreita distribuição de tamanho de partículas para evitar o crescimento excessivo de alguns grãos, e devendo-se também evitar a formação de aglomerados, pois estes sinterizam mais rápido que as partículas ao seu redor, gerando falhas internas após a sinterização. Para promover a fragmentação de possíveis aglomerados, utiliza-se moagem dos pós, processo pelo qual reduz o tamanho médio das partículas, modifica a forma e a distribuição do tamanho das partículas (THÜMMLER & OBERACKER, 1993).

Após a obtenção dos pós ocorre a etapa de compactação do óxido cerâmico de interesse objetivando a aproximação máxima possível das partículas, a fim de aumentar o número de contato, ativando os mecanismos de sinterização reduzindo a porosidade inicial de compacto. Se a compactação for realizada sob baixa pressão, não será atingida boa densidade final após sinterização, bem como que pressões excessivas levam a ocasionar defeitos como delaminações superficiais ou trincas no compacto. Por isto a compactação é uma etapa importante no processo de obtenção de uma pastilha cerâmica (THÜMMLER & OBERACKER, 1993).

A compactação por prensagem uniaxial é a mais comum e econômica dentre as técnicas de prensagem utilizadas na fabricação de peças econômicas, onde se exige produtividade e pequenas tolerâncias dimensionais. A conformação de um pó em um molde, normalmente metálico de alta resistência a deformação plástica, é realizado pela aplicação de uma carga compressiva através de pistão, como ilustrado na Figura 2.25.

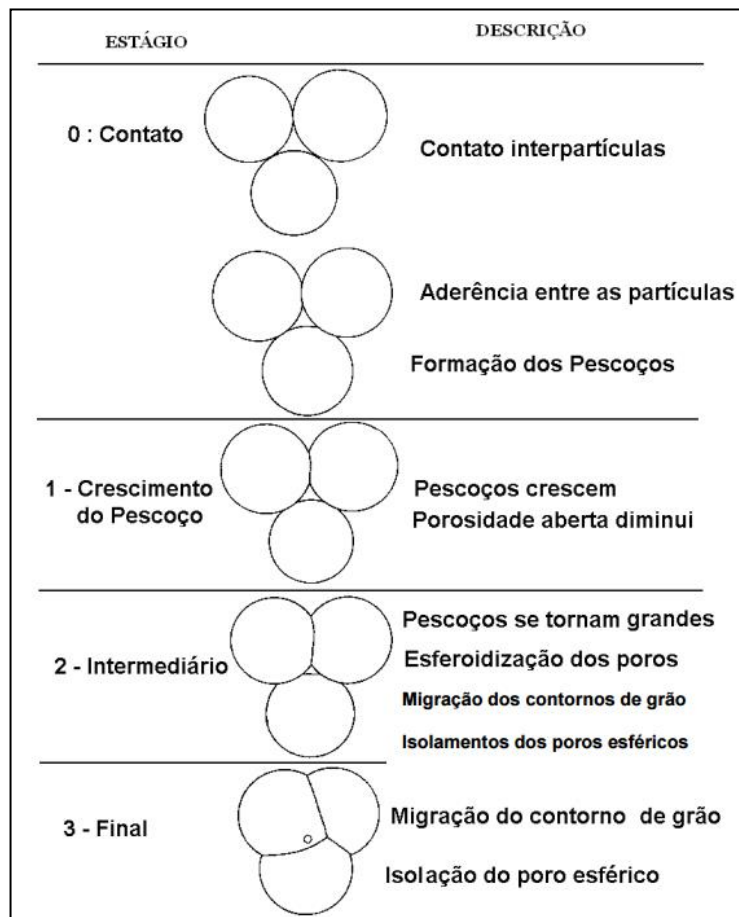


**Figura 2.25** - Prensagem Uniaxial (Adaptado de PALMERA, 2008).

Por fim, o processo de sinterização é realizado em uma temperatura abaixo da temperatura de fusão do material, de maneira que nenhuma fase líquida esteja presente. Com o incremento da temperatura muitos mecanismos de transporte de massa no pó cerâmico são ativados,

experimentando mudanças na microestrutura que produzem uma redução no tamanho da peça, no número e tamanho dos poros e melhorando a integridade mecânica da peça (CALLISTER & WILEY, 2007; ESPOSITO & TRAVERSA, 2008). Com relação a sistemas baseados em mais de uma componente não existe uma teoria geral que possa ser empregada com satisfação, já que cada sistema sinteriza de um modo diferente e somente a experimentação em si pode proporcionar informações das melhores práticas a serem usadas em determinado processo (DA SILVA & JÚNIOR, 1998).

No processo de sinterização por fase sólida costuma-se analisar o efeito do calor sobre duas partículas em contato, pela formação de um pescoço, gerando uma interface, com conseqüente diminuição da área superficial total, conforme ilustrado na Figura 2.26, apresentando os três estágios do processo de sinterização (BATISTA, 2014), além das Figuras 4.12 e 4.13 que apresentam resultados exemplificando este processo.



**Figura 2.26** - Estágios de Sinterização por Fase Sólida (BATISTA, 2014).

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo é apresentada a metodologia empregada no desenvolvimento experimental adotada para obtenção e caracterização dos eletrólitos sólidos, baseados em céria duplamente dopada com samária e gadolínio, resultando no sistema  $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Gd_xO_{1,9}$  ( $X = 0; 0,05; 0,1$ ). O sistema mencionado foi obtido pela técnica de sínteses de precursores poliméricos (método Pechini) a partir dos nitratos de cério, samário e gadolínio. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma do procedimento experimental.

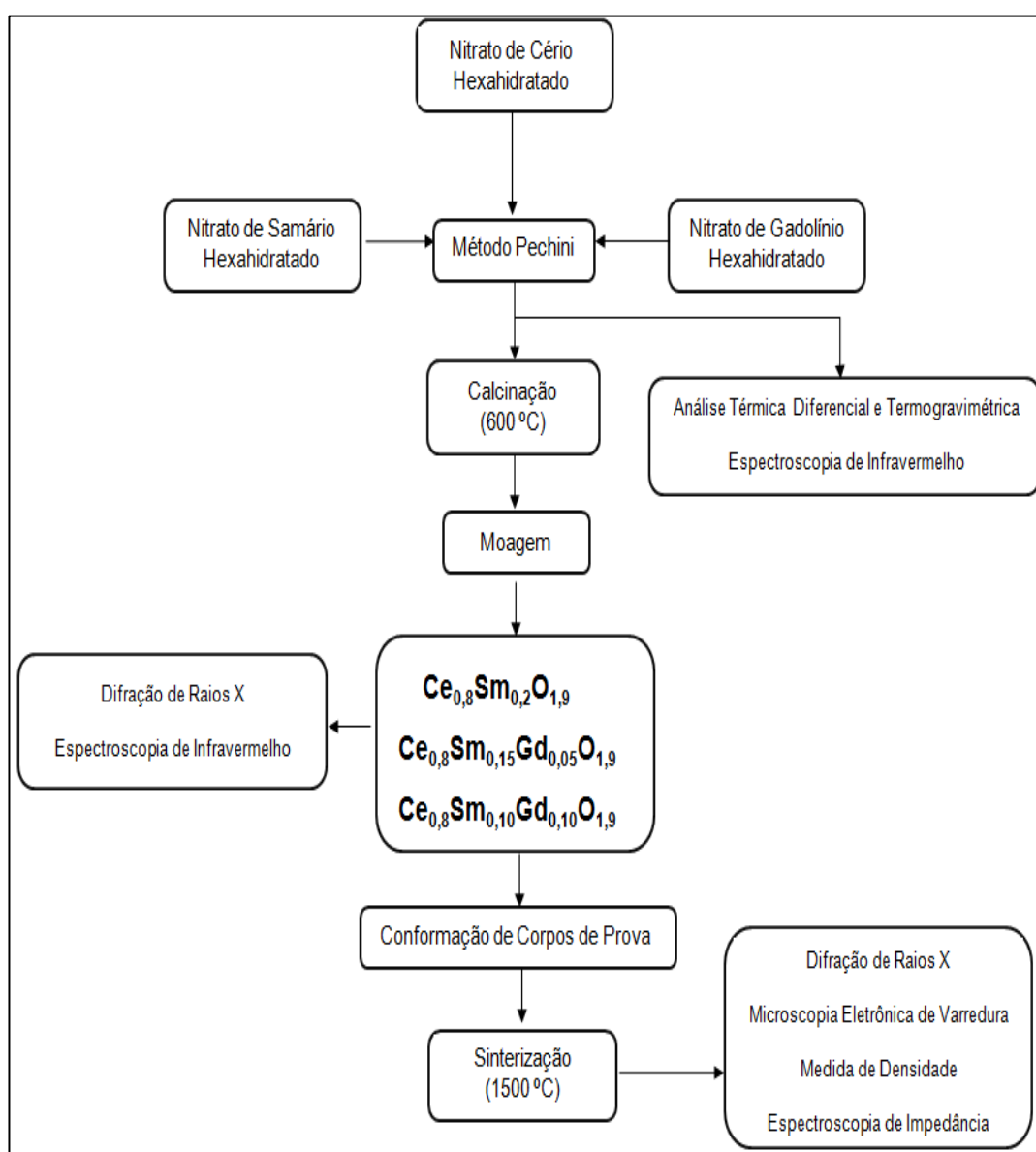


Figura 3.1 - Fluxograma do procedimento experimental.

### 3.1 MATERIAIS

Para a síntese dos pós pelo método dos precursores poliméricos (Pechini), foram utilizados os materiais relacionados na Tabela 3.1.

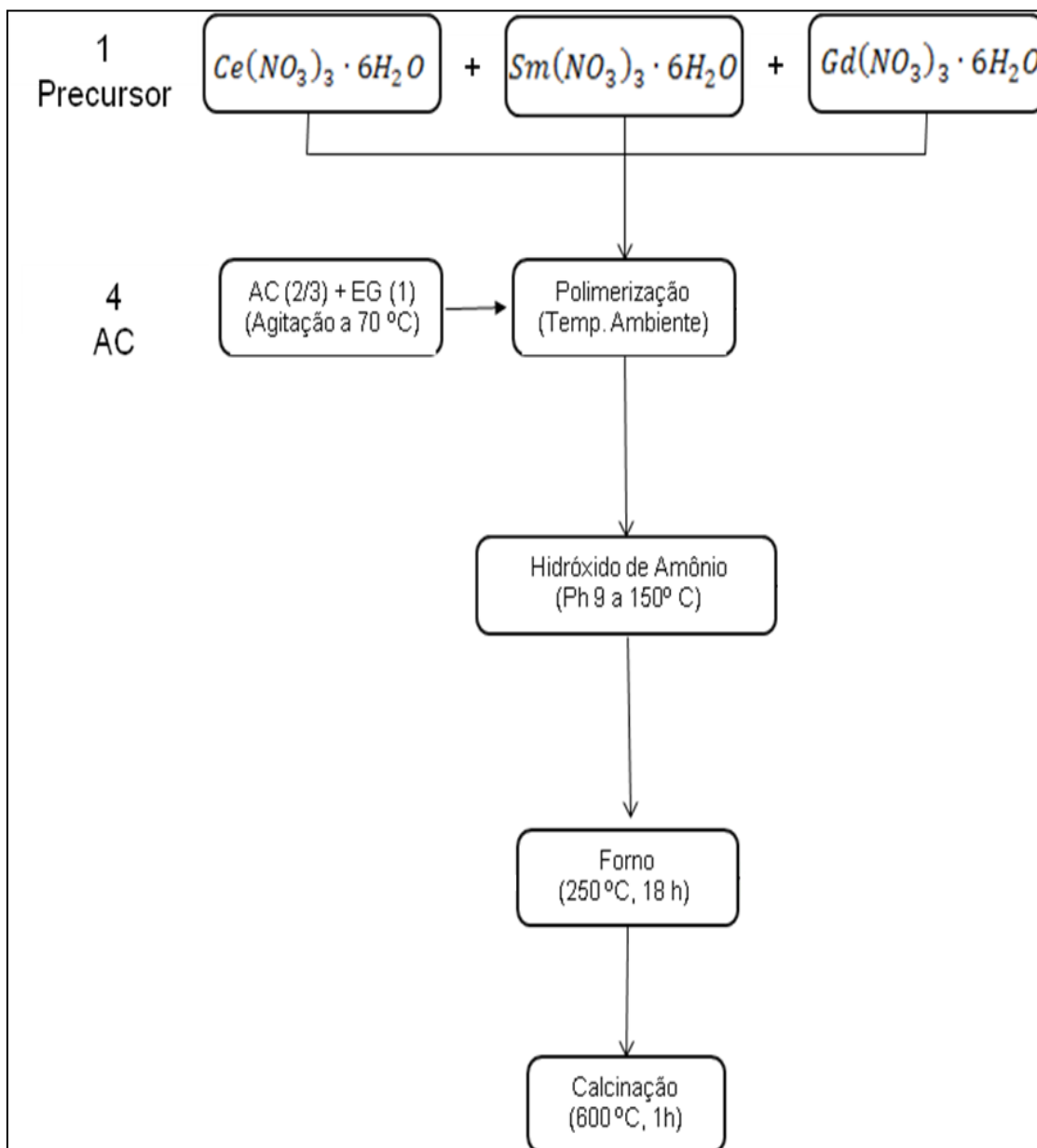
**Tabela 3.1** - Materiais usados na síntese dos pós pelo método Pechini

<b>Material</b>	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Pureza</b>	<b>Massa Molecular (g/mol)</b>
Nitrato de Cério Hexahidratado	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Alfa Aesar	99,5%	434,22
Nitrato de Gadolínio Hexahidratado	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Alfa Aesar	99,9%	451,36
Nitrato de Samário Hexahidratado	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Alfa Aesar	99,9%	444,45
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	J.T. Baker	P.A.	210,14
Etileno Glicol	$C_2H_6O_2$	Vetec	99,5%	62,07
Hidróxido de Amônio	$NH_4OH$	Mallinckrodt	28,0 – 30,0%	35,05

## 3.2 OBTENÇÃO DOS PÓS

### 3.2.1 Obtenção dos Óxidos pelo Método Pechini

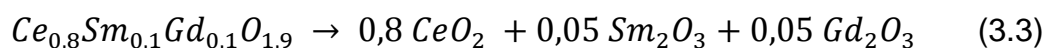
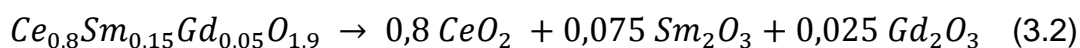
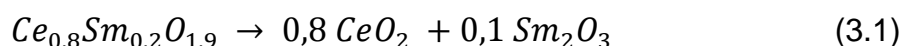
O diagrama do método dos precursores poliméricos realizado neste trabalho está apresentado na Figura 3.2.



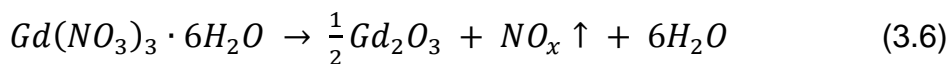
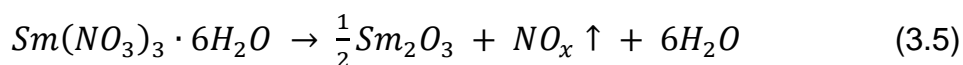
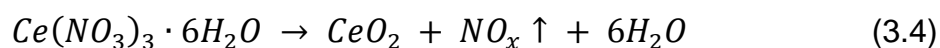
**Figura 3.2** – Método dos Precursores poliméricos utilizado no presente trabalho.

De acordo com a patente desenvolvida pelo Pechini (PECHINI, 1967), as relações usadas entre a mistura dos nitratos de cério, samário e gadolínio e do ácido cítrico foram de 1:4, e entre o ácido cítrico e o etileno glicol de 2/3:1 (TAI & LESSING, 1992).

Dessa forma, foram calculadas as quantidades de cada material para a conformação estequiométrica do sistema  $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Gd_xO_{1,9}$  ( $X = 0; 0,05; 0,1$ ), tendo como referência as seguintes reações:



Com as quantidades do sistema desejado e dos óxidos de céria, samária e gadolína definidos, foram determinadas e medidas as massas de precursor necessário para a conformação do sistema na proporção desejada. Nas expressões abaixo são apresentadas as reações que permitem obter os óxidos de cério, samário e gadolínio dos precursores.



Com todas as quantidades estabelecidas e medidas, a primeira fase consistiu na mistura do AC e o EG sob agitação mecânica à temperatura de 70 °C até a obtenção de uma solução homogênea e transparente. Posteriormente, esta solução foi resfriada até a temperatura ambiente, com a subsequente adição dos nitratos de cério e de gadolínio em água destilada,

com suas respectivas proporções. Esta mistura foi mantida em agitação constante até obter uma solução homogênea. Neste momento foi adicionado o hidróxido de amônio até estabilizar a solução em um pH = 9, percebendo uma mudança na aparência transparente para uma cor âmbar (TAI & LESSING, 1992).

Com o pH estável e sob agitação mecânica constante, a solução foi aquecida e mantida a temperatura de 150 °C até a obtenção de um gel preto. O gel obtido é levado a um forno tipo mufla pré-aquecido a 250 °C e mantido nesta temperatura por 18 horas para garantir a secagem total da resina. O uso das relações adequadas dos precursores, o ácido cítrico e o etileno glicol, produziu a espuma expandida. (TAI & LESSING, 1992).

### **3.2.2 Calcinação**

A calcinação foi feita a temperatura de 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min com patamar de uma hora em um forno resistivo do tipo mufla da marca Naberttherm LHT407GN6 localizado no SG-9 da Universidade de Brasília.

### **3.2.3 Moagem**

A moagem foi realizada em moinho de bolas planetário Retsch PM 100, localizado no SG-9 da Universidade de Brasília. Foi realizado com bolas de zircônia sinterizada de 2 mm de diâmetro e em meio a álcool isopropílico, mantendo uma agitação de 500 rpm por 1 hora (DURÁN et al., 1994). Após a moagem, a solução pó-álcool foi submetida a uma secagem em chapa de aquecimento por 24 horas a 100°C, e finalmente moído em almofariz de ágata.

## **3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS**

A caracterização dos pós foi dividida em duas etapas: uma antes da calcinação e outra após deste processo, como foi apresentado no fluxograma



do procedimento experimental da Figura 3.1. Após o processo de síntese e antes da calcinação foram realizadas as caracterizações de Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG). Estas técnicas de estudo permitem identificar as temperaturas onde se apresentam as principais mudanças do material produzidas, como a perda de massa por eliminação de resíduos e a formação do óxido de interesse. Após a calcinação foi realizada a caracterização de Espectroscopia de Infravermelho com o propósito de identificar a eliminação do material orgânico e dos nitratos, provenientes do processo de síntese, do pó calcinado à temperatura de 600 °C, e a Difração de Raios X para identificar a fase cristalina e comprovar se os elementos dopantes entraram em solução sólida, bem como identificar os parâmetros de rede e, por sua vez, os tamanhos de cristalito de cada mistura.

### **3.3.1 Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)**

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

### **3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho**

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

### 3.3.3 Difractometria de Raios X (DRX)

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

## 3.4 CONFORMAÇÃO DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS

### 3.4.1 Compactação

Para a conformação dos corpos de prova os pós calcinados a 600 °C foram passados por uma peneira com 45  $\mu$ m de abertura. Após peneiramento dos pós, estes foram colocados em uma matriz cilíndrica de 10 mm de diâmetro e prensados uniaxialmente na forma de pastilhas em uma prensa hidráulica Marcon MPH-10.

O processo foi realizado em duas etapas basicamente. Na primeira etapa o pó foi compactado a uma pressão de ~80 MPa durante 30 segundos, a fim de realizar uma primeira acomodação nas partículas do pó. Finalmente, o pó foi compactado a uma pressão de ~180 MPa durante 30 segundos.

### 3.4.2 Sinterização

Cada um dos corpos de prova conformados com os pós, com as variações relatadas de composição química, foram sinterizados em um forno resistivo do tipo mufla da marca Naberttherm LHT407GN6 localizado no SG-9 da Universidade de Brasília. Os corpos de prova compactados conformados pelo sistema Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>1,9</sub> (X = 0; 0,05; 0,1) foram sinterizados a 1500 °C por duas horas, com o seguinte programa:

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

As nomenclatura das amostras foram classificadas de acordo com a Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** - Denominação dos corpos de prova de acordo com as variações de composição.

<b>Amostras</b>	<b>Composição (total de 20% de dopante)</b>	<b>Calcinação (°C)</b>	<b>Sinterização (°C por 2h)</b>
$Ce_{0,8}Sm_{0,2}$	20% de Samário	600	1500
$Ce_{0,8}Sm_{0,15}Gd_{0,05}$	15% de Samário 5% de Gadolínio	600	1500
$Ce_{0,8}Sm_{0,1}Gd_{0,1}$	10% de Samário 10% de Gadolínio	600	1500

### 3.5 CARACTERIZAÇÕES DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS

#### 3.5.1 Medidas de Densidade Aparente

Conforme o princípio de Arquimedes, o procedimento para a determinação da densidade hidrostática das amostras consistiu na medição inicial das massas a seco. Em seguida, os corpos-de-prova foram mergulhados em água destilada por 24 horas, para a eliminação do ar contido nos poros. Posteriormente, foi realizada a pesagem da massa da amostra imersa sustentada por um suporte próprio da balança para este fim.

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

De acordo com essas medições, a determinação da densidade é obtida através da seguinte equação (JUNG et al., 2001):

$$\rho_{amostra} = \left( \frac{m_{seco}}{m_{úmida} - m_{imersa}} \right) \rho_{agua} \quad (3.7)$$

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

### 3.5.2 Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV)

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

### **3.5.3 Espectroscopia de Impedância Complexa (IC)**

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

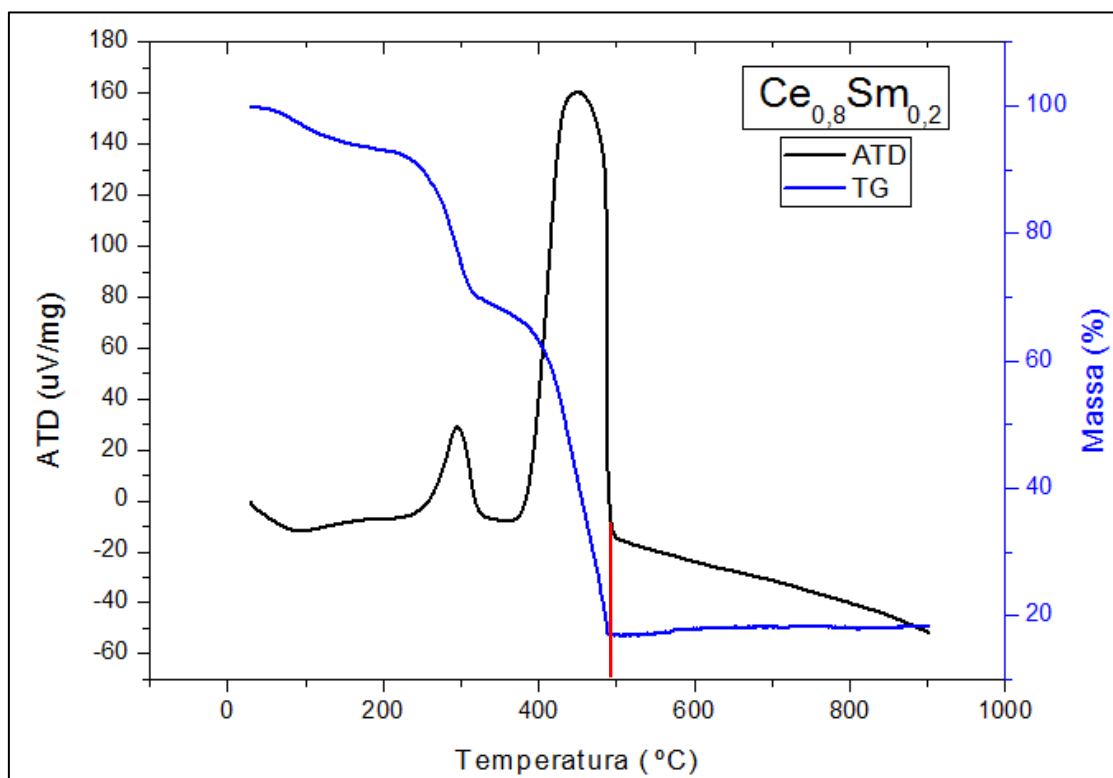
A condutividade iônica foi determinada no equipamento Solartron 1260, do Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV) da Universidade Federal de São Carlos que se apresentam na Figura 3.11. Os espectros de impedância foram obtidos em cada amostra, de 200 até 600 °C, numa faixa de frequências de 10 MHz até 100 mHz com uma tensão de 500 mV.

## 4. RESULTADOS

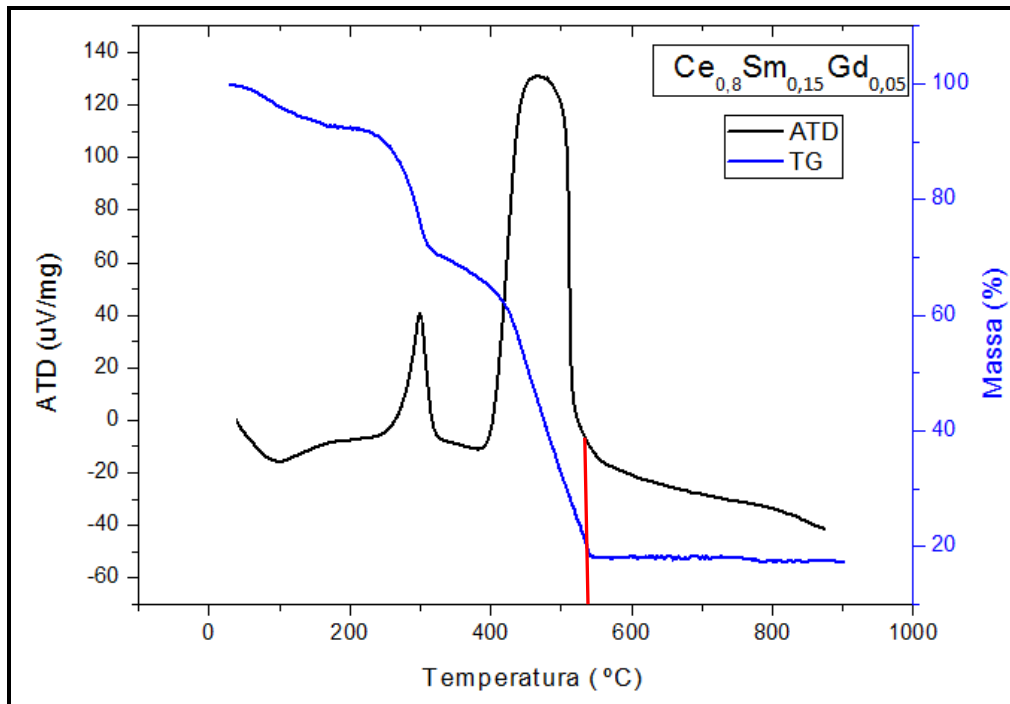
### 4.1 ANÁLISES TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA

Os resultados das análises térmicas diferencial estão apresentados nas Figuras 4.1 a 4.3. Estas análises estão relacionadas ao comportamento das resinas resultantes do método Pechini.

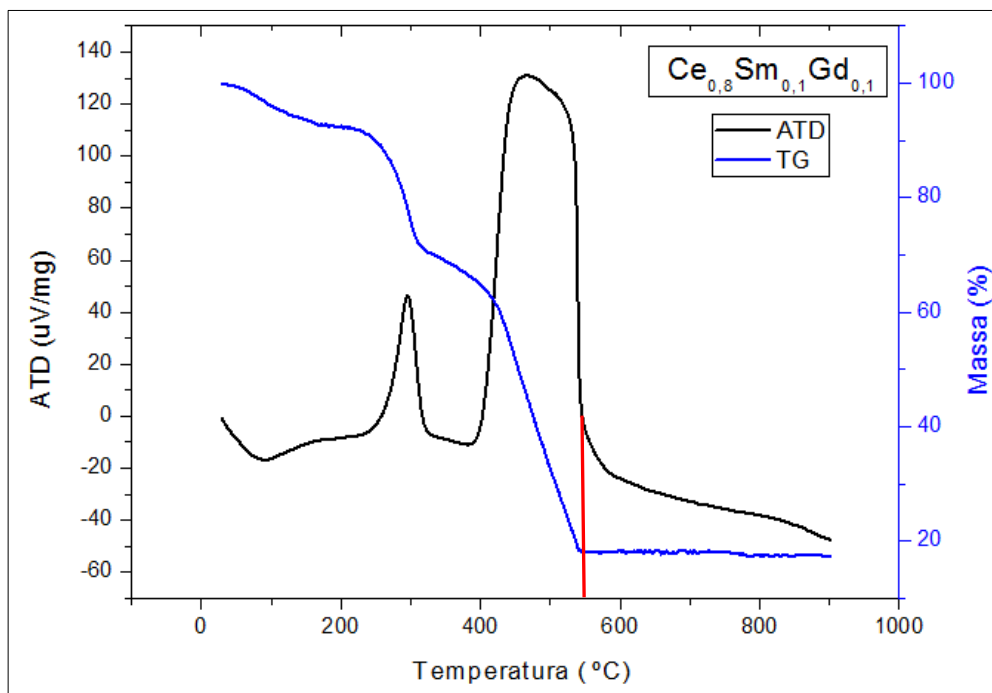
Nestas Figuras (4.1 a 4.3) são abordadas duas análises distintas, a termogravimétrica e a térmica diferencial, posto que a perda de massa está diretamente interligada com os processos endotérmicos e exotérmicos, de acordo com o comportamento frente a diferentes temperaturas.



**Figura 4.1** - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da resina resultante do método Pechini para a obtenção da amostra  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}$ .



**Figura 4.2** - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da resina resultante do método Pechini para a obtenção da amostra  $Ce_{0,8}Sm_{0,15}Gd_{0,05}$ .



**Figura 4.3** - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da resina resultante do método Pechini para a obtenção da amostra  $Ce_{0,8}Sm_{0,1}Gd_{0,1}$ .

Nas três amostras observa-se um leve pico endotérmico a aproximadamente 100 °C, na análise de ATD relacionado ao processo de vaporização da água, atribuída à natureza higroscópica adquirida pela resina com a presença do ácido cítrico e os nitratos metálicos no complexo de metal precursor.

Em seguida, observa-se duas bandas exotérmicas: Uma a aproximadamente 250 °C e posteriormente de 400 °C a 550 °C referentes a acentuada perda de massa em decorrência da eliminação majoritária de material orgânico provenientes do método dos Precursores Poliméricos (Pechini), e nitratos presentes nos precursores, além do hidróxido de amônio adicionado para formação de aglomerados mais fracos.

Verifica-se, claramente, o alargamento desta segunda banda de acordo com o acréscimo de codopante ( $Ce_{0,8}Ce_{0,2} < Ce_{0,8}Sm_{0,15}Gd_{0,05} < Ce_{0,8}Sm_{0,1}Gd_{0,1}$ ), associado a uma maior dificuldade de eliminação da matéria orgânica e dos nitratos nas amostras que passaram pelo processo de codopagem.

Resultados deste trabalho estão de acordo com o trabalho de TAI et al., 1992, o qual estudou os efeitos das misturas de Ácido Cítrico e Etilenoglicol em diferentes proporções, sem a presença de precursores, observando que o pico exotérmico para a proporção utilizada neste estudo é de aproximadamente 400 °C.

A partir deste último pico exotérmico (> 400 °C) aproximadamente 550 °C verifica-se que a formação da solução sólida de céria dopada com samária e gadolínia. Concluiu-se a partir desta temperatura. Dessa forma, foi definida uma temperatura de calcinação de 600 °C para este estudo, a qual é suficiente para eliminar o material indesejado para a formação das cerâmicas nas configurações propostas.

As curvas de ATD se apresentam equivalentes para as três amostras, visto que existem picos exotérmicos que estão relacionados à decomposição

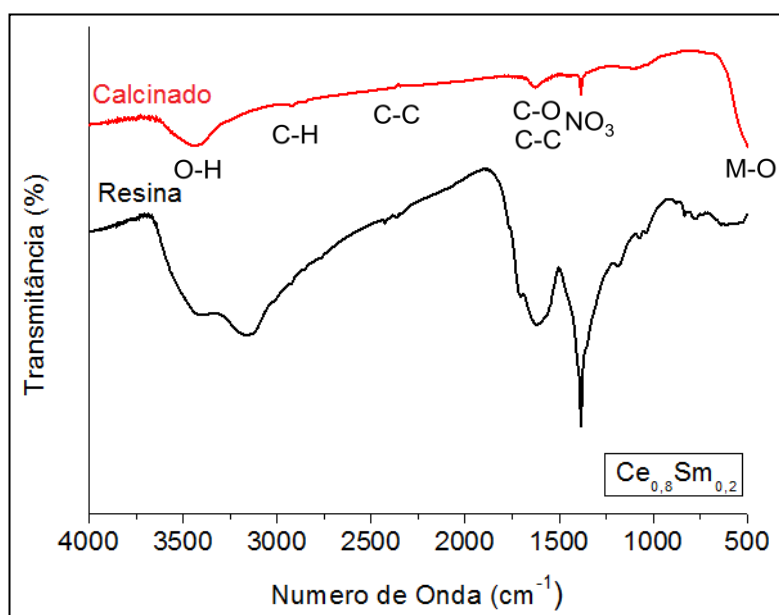


da matéria orgânica. A elevada intensidade, bem como a largura dos picos de ATD, indicam que existe uma grande quantidade de energia liberada atribuída à grande quantidade de componentes orgânicos, confirmando assim, uma característica peculiar do método Pechini.

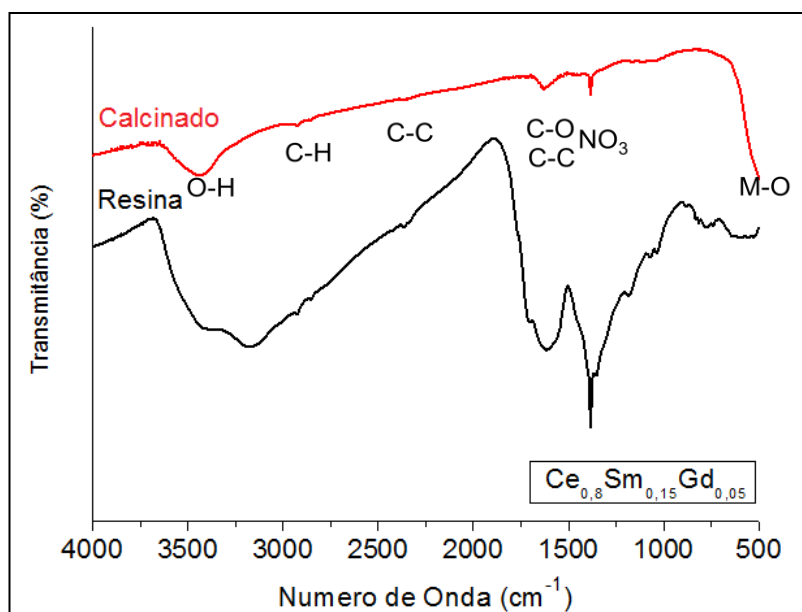
## 4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

As Figuras 4.4 a 4.6 apresentam a espectroscopia de absorção da radiação infravermelha das três resinas resultantes do método Pechini, bem como do pó calcinado a 600 °C das amostras estudadas.

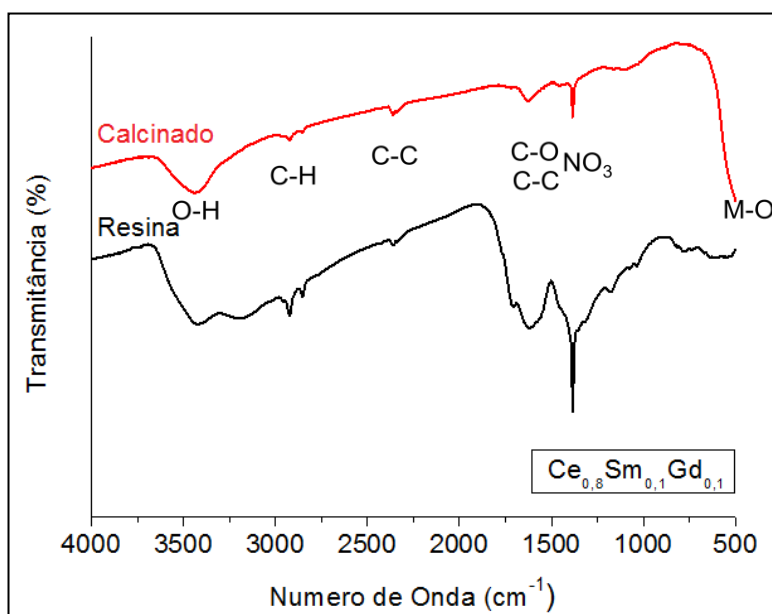
A utilização desta técnica vem a comprovar o efeito do tratamento térmico a 600 °C, nas três diferentes composições, realizados para eliminar os nitratos e compostos orgânicos com a finalidade de obtenção dos pós de céria dopada com samária e gadolínia.



**Figura 4.4** - Espectro de absorção de radiação infravermelha da resina resultante do método Pechini e amostra Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub> calcinada a 600 °C.



**Figura 4.5** - Espectro de absorção de radiação infravermelha da resina resultante do método Pechini e amostra  $Ce_{0,8}Sm_{0,15}Gd_{0,05}$  calcinada a 600 °C.



**Figura 4.6** - Espectro de absorção de radiação infravermelha da resina resultante do método Pechini e amostra  $Ce_{0,8}Sm_{0,1}Gd_{0,1}$  calcinada a 600 °C.

O primeiro pico importante registrado em  $3450\text{ cm}^{-1}$ , com uma ampla banda, corresponde à vibração de estiramento do enlace O-H, indicando a presença de água no material, não desaparecendo completamente após a calcinação, provavelmente devido a uma absorção de umidade do material.

ARABACI & SERIN (2015), através da espectroscopia de infravermelho realizada nos pós calcinados a 500 °C por 4 horas, também observaram um pico a 3440 cm<sup>-1</sup> que é devido as vibrações dos enlaces O-H, provavelmente devido à adsorção de humidade durante o teste (o sal KBr utilizado para preparar as amostras pode facilmente adsorver moléculas de água a partir do ar, devido à formação de ligações de hidrogênio na sua superfície).

A segunda e terceira região são as bandas com os pontos cujos picos são 2925 e 2854 cm<sup>-1</sup> e 2359 cm<sup>-1</sup>, com aumento sensível de acordo com a adição de codopantes, atribuídos aos enlaces C-H e C-C. Ou seja, como observado na Figura 4.6, mesmo com a calcinação, a adição de uma segunda dopagem dificultou a eliminação completa desses enlaces, principalmente na amostra Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,1</sub>Gd<sub>0,1</sub>, prejudicando a sinterabilidade do material.

Ainda observa-se, nas Figuras acima, as bandas com pico em 1630 cm<sup>-1</sup> que esta associada com a conjugação de enlaces duplos de C-O e C-C, bem como um fino pico definido em 1384 cm<sup>-1</sup> correspondente aos modos de vibração dos grupos NO<sub>3</sub>.

Como observado no trabalho de ARABACI (2015a), pastilhas de Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,9</sub> e Ce<sub>0,9</sub>Sm<sub>0,1</sub>O<sub>1,9</sub> também sintetizadas pelo método Pechini, a resina precursora do processo também apresentou enlaces característicos de orgânicos que são comuns do processo e do método pechini. Após a calcinação a 700 °C, além da banda característica do metal-oxigênio entre 700 e 500 cm<sup>-1</sup>, ainda observou-se pequena vibração de enlaces duplos de C-O, por volta de 1540 e 1430 cm<sup>-1</sup>, indicando que os nitratos e outros compostos orgânicos ainda não foram totalmente decompostos a esta temperatura.

Nos processos de densificação e cristalização, os resíduos orgânicos devem ser previamente removidos, pois do contrário, bolhas e trincas podem ser formados durante o tratamento térmico em altas temperaturas. Igualmente à presença de trincas, é indesejável a permanência de pequenos *clusters* no óxido final. O tratamento térmico e atmosfera oxidante podem remover

orgânicos remanescentes. Entretanto, se isso não for conduzido corretamente, o CO<sub>2</sub> formado pode reagir com o óxido e formar carbonatos cristalinos (NEGREIROS, 2014).

Por último, a banda com baixo número de onda, abaixo de 700 cm<sup>-1</sup>, é referente às ligações metal-oxigênio, ou seja, referente à formação do óxido cerâmico, com a solução sólida completamente formada (ANDERSSON et al., 2006).

### **4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X**

A difratometria de raios x dos pós tratados termicamente a 600 °C e das pastilhas sinterizadas a 1500 °C foi realizada e comparada ao padrão ICDD (arquivo 034-394) referente ao óxido de cério. Estes difratogramas são apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8, identificando os picos característicos da estrutura cristalina do tipo fluorita (grupo espacial Fm3m), desejada em um condutor iônico para aplicações como eletrólito sólido e associada ao óxido de cério.

Através dos difratogramas de raios-x, observa-se um estreitamento nos picos com o processo de sinterização a 1500 °C se comparado com os pós calcinados a 600 °C, indicando um aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura envolvida no processo. Observa-se também, que os corpos cerâmicos apresentam elevada cristalinidade com picos estreitos e relacionados com a fase cúbica da Céria. Além disso, tanto nos pós, quanto nas amostras sinterizadas, não se observou picos referentes a fases espúrias ou ao Samário e Gadolínio isolados.

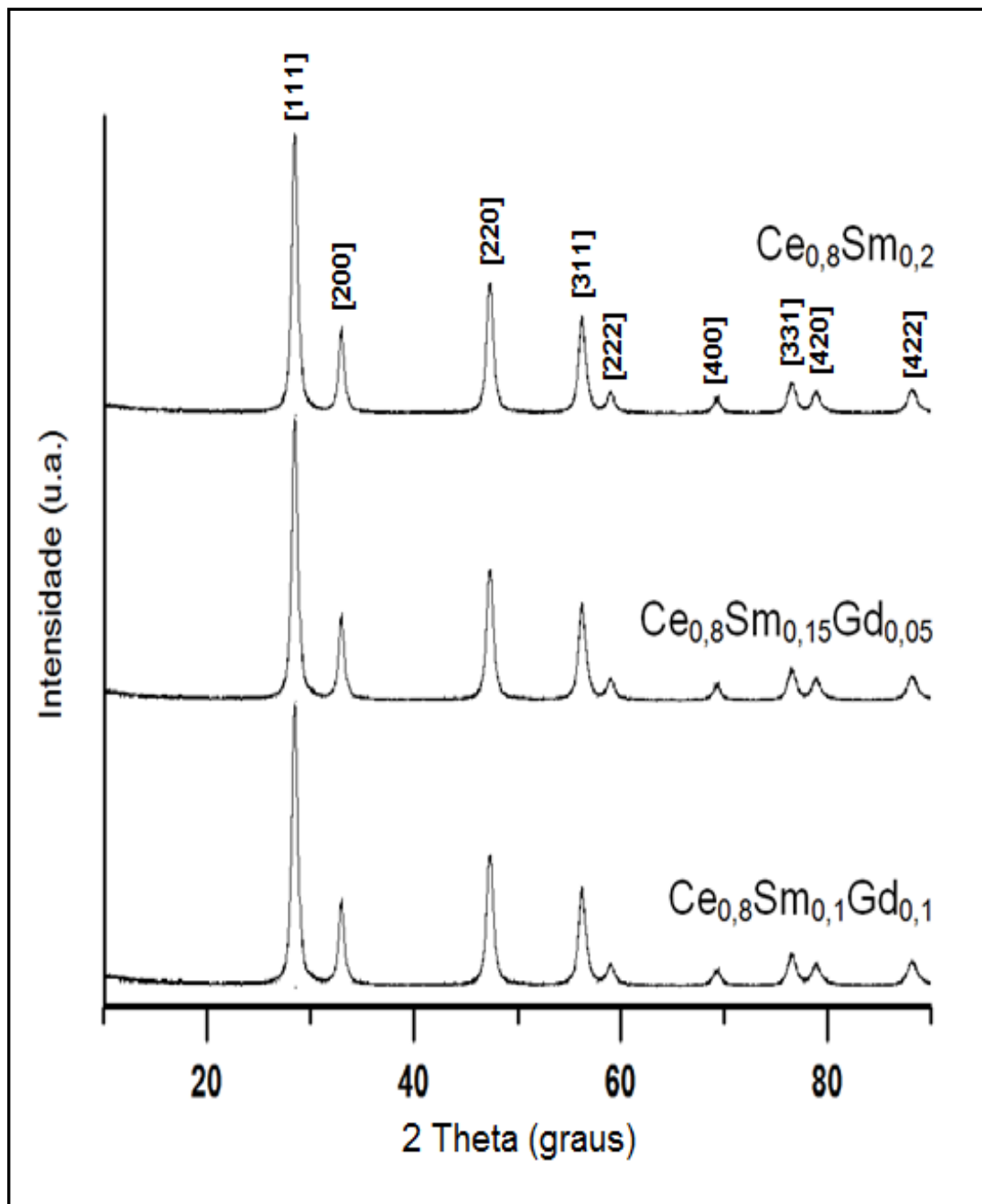
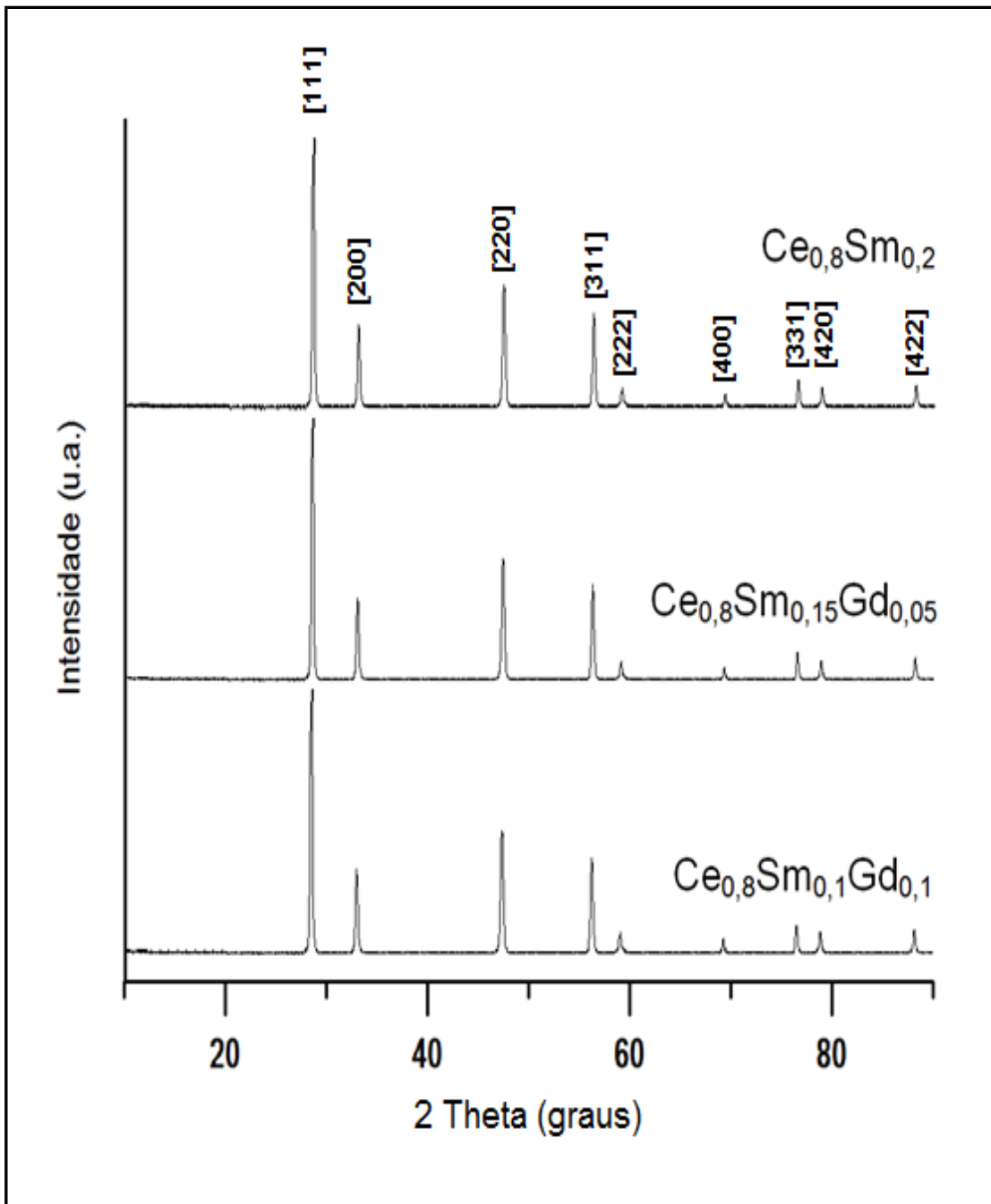


Figura 4.7 - Difratoograma de raios X das amostras calcinadas a 600 °C.



**Figura 4.8** - Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas a 1500 °C.

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

ordem de acordo ao incremento dos ângulos como: (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422).

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

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

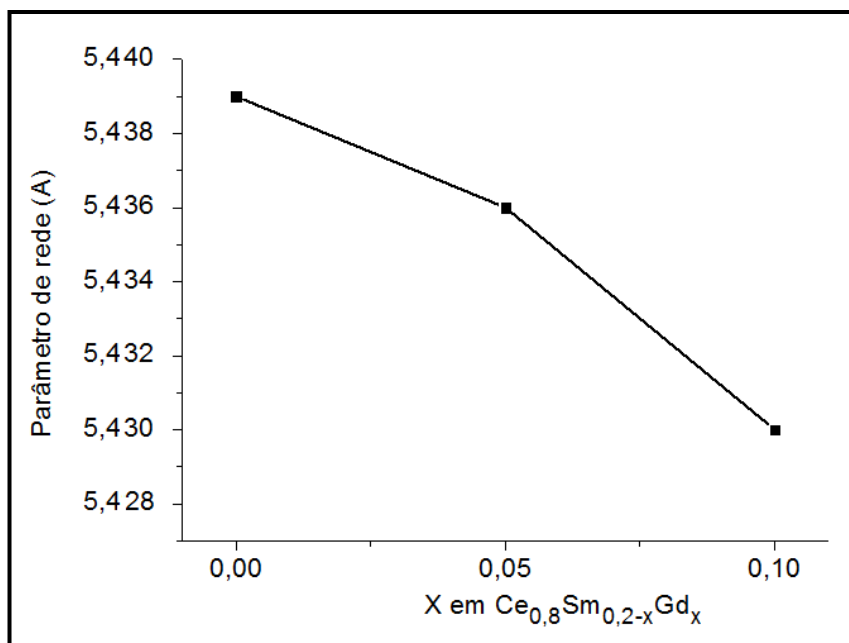
Além da obtenção do parâmetro de rede, o difratograma também permitiu estimar o tamanho médio de cristalito usando a equação de Scherrer (FU, 2008):

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

Onde  $B$  é a largura à meia altura do pico,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada e  $t$  é o tamanho médio do cristalito. Tomando o pico de difração mais intenso (111) para os difratogramas realizados aos pós calcinados a 600 °C, obteve-se parâmetros de rede e tamanho médio de cristalito de acordo com a Tabela 4.1 e as Figuras 4.9 e 4.10.

**Tabela 4.1** – Parâmetros de rede e tamanho médio de cristalito para as amostras calcinadas a 600 °C.

<b>Amostra</b>	<b>Parâmetro de rede (Å)</b>	<b>Tamanho médio de cristalito (nm)</b>
Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub>	5,439	28,62
Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,15</sub> Gd <sub>0,05</sub>	5,436	31,13
Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,1</sub> Gd <sub>0,1</sub>	5,430	33,86



**Figura 4.9** – Parâmetros de rede dos pós calcinados a 600 °C.

A substituição parcial de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultou em uma redução quase linear do parâmetro de rede o que já era esperado de acordo com o raio iônico destes elementos,  $r^{3+}\text{Sm} = 1,079$  a,  $r^{3+}\text{Gd} = 1,053$  (JIA, 1991).

Como no trabalho de KIM & LEE (2000) amostras também foram sintetizadas pelo método Pechini, com temperatura de calcinação de 450 °C por 5 horas e temperatura de sinterização de 1400 °C por 2 horas realizando a codopagem de amostras Céria-Gadolínio com cinco metais trivalentes diferentes: Y, Sm, Nd, Pr e La. Observaram que o processo de condução iônica é diferente para os diferentes tipos de codopantes e assumiram que a explicação para o melhor resultado é devido ao tamanho de raio iônico do Sm ser o mais semelhante possível do raio iônico crítico do Cério e Gadolínio, bem como, com essa composição de 3% observou-se menor coeficiente de expansão térmica, influenciando diretamente na condutividade iônica destas amostras.

Semelhante aos resultados de (FU 2008) que sintetizaram amostras codopadas nas composições Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>1,9</sub> (x = 0,00; 0,05; 0,1; 0,15 e 0,2) pelo processo de combustão induzida por microondas e posteriormente sinterizadas a 1450 °C durante 3 horas com densidades teóricas acima de



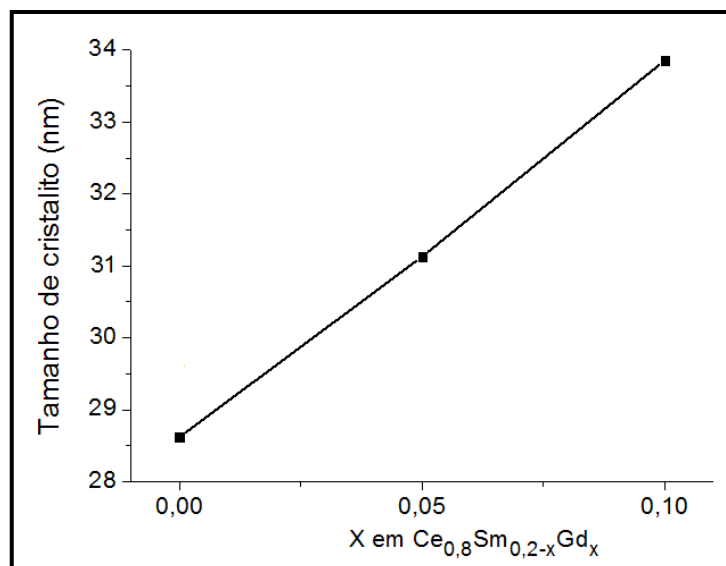
95%, verificou-se também através da difratometria de raios-x que houve um acréscimo praticamente linear no parâmetro de rede de acordo com a adição de Samário na estrutura Cúbica do tipo fluorita, por apresentar raio atômico maior se comparado com o Gadolínio.

Também semelhante aos materiais preparados por GUAN et al. (2008) de Céria dopada com Gadolínio e codopada com Ítrio, preparados pela técnica de combustão de nitrato de glicina, observou-se que, com o aumento na quantidade de Gadolínio (com raio iônico = 0,1053 nm) ocorreu a expansão da estrutura cristalina com acréscimo do parâmetro de rede. Já com o aumento do ítrio (com raio iônico = 0,1019 nm), houve a contração da estrutura, com diminuição do parâmetro de rede. Segundo os autores, ambos os raios iônicos estão acima e abaixo do raio iônico considerado crítico de 0,1038 nm, que é o raio iônico do dopante que não causa nem a expansão, nem a contração da estrutura fluorita hospedeira.

Além disso, no estudo de ZAJAC & MOLENDÁ (2008) amostras de Céria dopada com Gadolínio e codopadas com Y, Sm e Nd sintetizadas pelo método de co-precipitação, a melhor condutividade iônica de grão apresentada foi da amostra codopada com 0,075 (7,5 %) de Ítrio e pode ser explicado pela menor deformação da rede cristalina apresentando parâmetro de rede mais próximo ao do Cério puro.

Dessa forma, vários autores consideram o grau de distorção da rede como parâmetro importante no controle da condutividade iônica de óxidos e que este, por sua vez, está intimamente relacionado com a diferença entre os raios iônicos do cátion da rede hospedeira e do dopante (MOGENSEN, 2004; HUI et al., 2007; OU et al., 2008).

Em contrapartida, de acordo com a Figura 4.10, observa-se que ocorreu aumento linear no tamanho de cristalito de acordo com a adição de codopantes atingindo proporções nanométricas, semelhante ao resultado de (MARTÍNEZ, 2012), que atingiu tamanho de cristalito de 22 nm para amostras de  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$  com uma temperatura de calcinação de 600 °C.



**Figura 4.10** – Tamanho de Cristalito dos pós calcinados a 600 °C.

Diferentemente deste trabalho, ARABACI & SERIN (2015) utilizaram temperatura de calcinação de 500 °C para preparar amostras de  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$  através do método celulósico e pelo método Pechini, apresentando tamanhos de cristalito de 13 nm, para o método celulósico e 11,2 nm para o método Pechini, concluindo-se que o método Pechini é uma técnica de síntese de obtenção de pós com pequeno tamanho de partículas e uniformes, bem como, envolve agentes quelantes ao processo de mistura potencializando a uniformidade dos precursores. Observaram também que um pequeno tamanho de cristal e boa cristalinidade são vantajosos para a obtenção de cerâmicas densas no processo de sinterização.

No trabalho de ARABACI (2015a), pastilhas de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,9}$  e  $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{1,9}$  foram sintetizadas pelo método Pechini, com temperatura de sinterização de 1400 °C por 6 horas. Nas amostras dopadas com Samário, calcinadas a 300 °C, verificou-se um tamanho médio de cristalito de 10,8 nm, com incremento na cristalinidade e tamanho de cristalito de acordo com o aumento da temperatura até 1000 °C.

Já no estudo de ARABACI (2015b), Céria dopada com Gadolínio (GDC) e Samário (SDC) nos sistemas  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  e  $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{1,95}$  foram preparados pelo método pechini, calcinados a temperatura de 700 °C por 1

hora permitiu-se calcular através da difratometria de raios-x tamanho de cristalito de 55 nm para a amostra GDC e 27,3 nm para a amostra SDC, também com a presença somente da fase cúbica do tipo fluorita.

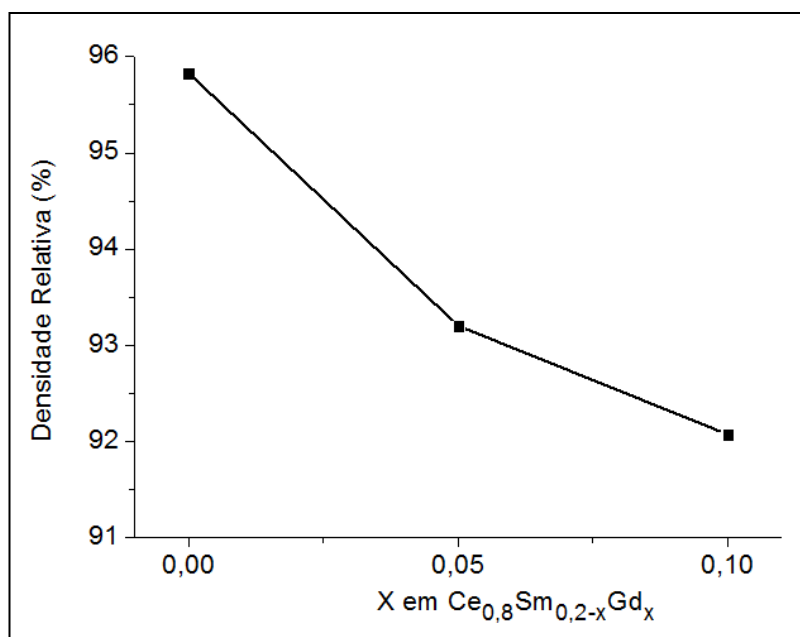
#### 4.4 MEDIDAS DE DENSIDADE

Uma das propriedades de um eletrólito sólido viável é ter uma densidade relativa alta (>90%), isto é, que o corpo de prova seja compacto e com o menor número possível de poros, evitando a mistura do combustível e do gás oxidante, e obtendo um elemento mecanicamente resistente. Na Tabela 4.2 e na Figura 4.11 as densidades medidas nas amostras são apresentadas.

**Tabela 4.2** - Densidade e densidade relativa das amostras sinterizadas.

<b>Amostra</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade Relativa (%)</b>
Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub>	6,843	95,83
Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,15</sub> Gd <sub>0,05</sub>	6,655	93,20
Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,1</sub> Gd <sub>0,1</sub>	6,574	92,07

Os valores de densidade dos corpos de prova foram obtidos conforme o princípio de Arquimedes, realizando medidas de massa em seco, úmida e imersa e aplicando a equação 3.7 como uma densidade da água ajustada a uma temperatura de 25 °C (0,99704 g/cm<sup>3</sup>). E as densidades relativas foram determinadas em relação à densidade teórica estimada através dos parâmetros de rede determinado com os difratogramas de raios x como foi explicado na seção anterior.



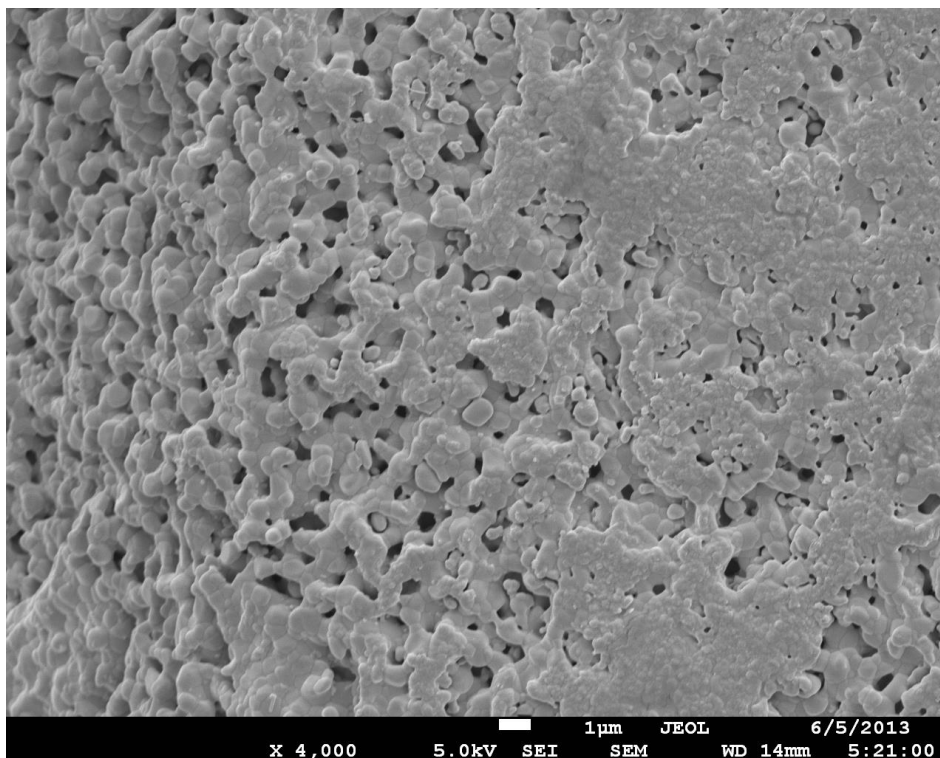
**Figura 4.11** - Medidas de Densidade Relativa das amostras sinterizadas.

A densificação de cerâmicas obtidas a partir de métodos de síntese que apresentam aglomerados em sua microestrutura final tais como, Pechini e precipitação, deve-se apresentar valores de no mínimo 90% para serem considerados eletrólitos sólidos de Células a Combustível (JUNIOR, 2007). No trabalho de ARABACI (2015a) pastilhas de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,9}$  e  $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{1,9}$  também foram sintetizadas pelo método Pechini, com temperatura de calcinação de 1000 °C e sinterização de 1400 °C por 6 horas, observando-se densidade relativa de 97,6% com poucos poros observados por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Como foi mencionado na revisão bibliográfica, uma das principais desvantagens dos eletrólitos sólidos baseados em céria é a sua baixa sinterabilidade, dado que é difícil obter uma densificação completa, mesmo usando temperaturas elevadas (>1500 °C). Esta desvantagem é evidente ao tentar obter corpos de prova com densidades relativas acima de 90%, como é desejado em um eletrólito sólido com aplicação em células a combustível.

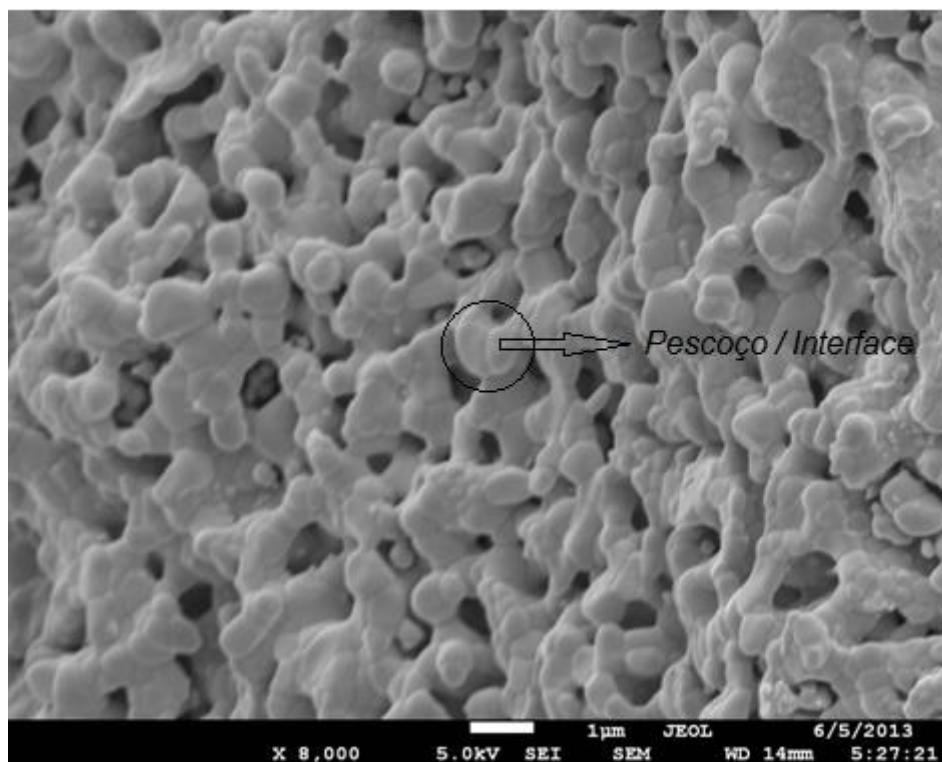
## 4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para observar qualitativamente o processo de formação dos corpos cerâmicos e apresentar a etapa intermediária de densificação foram retiradas imagens de uma fratura espontânea da amostra  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}$  com o corpo sinterizado a temperatura de 1000 °C, apresentadas nas Figuras 4.12 e 4.13.



**Figura 4.12** - Processo de Sinterização a 1000 °C da amostra  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}$ .

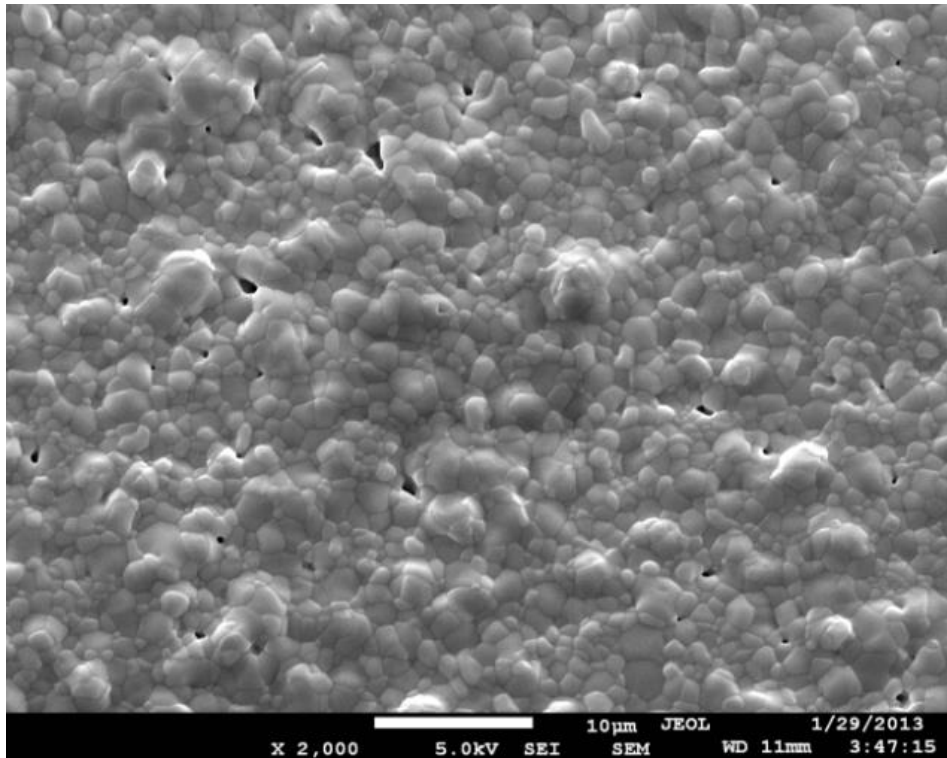
É possível identificar claramente o processo de sinterização por fase sólida observando o efeito do aumento da temperatura sobre várias partículas em contato, com a formação de um pescoço, gerando uma interface, com conseqüente diminuição da área superficial total, conforme identificado nas Figuras 4.12 e 4.13, apresentando os estágios do processo de sinterização.



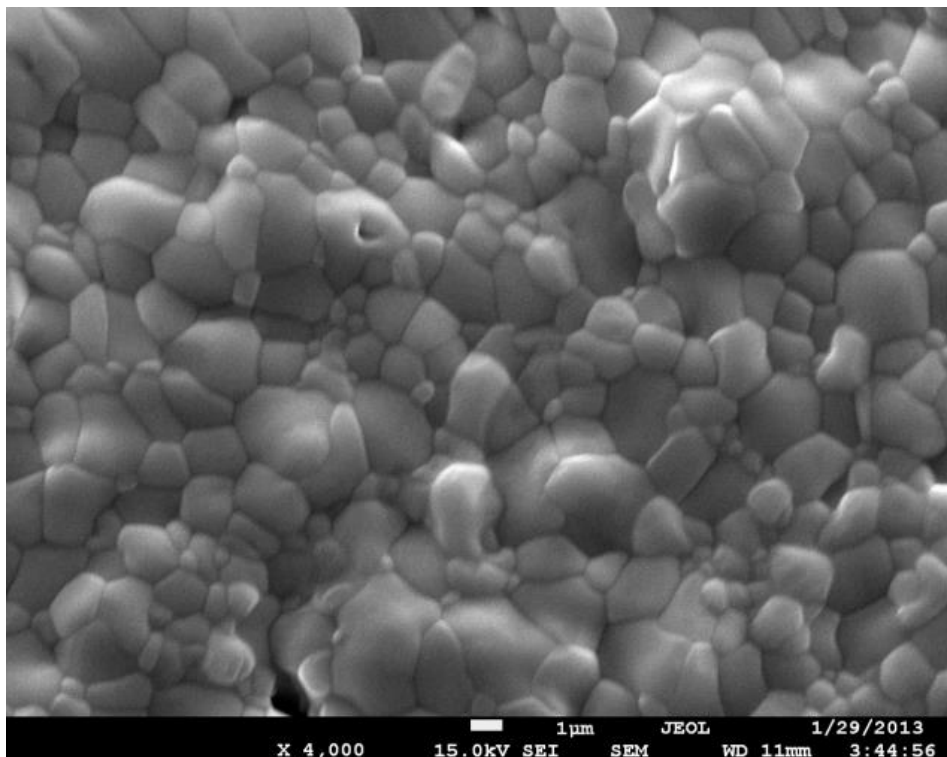
**Figura 4.13** - Processo de Sinterização a 1000 °C da amostra Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>.

Além disso, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura nas amostras finais sinterizadas a 1500 °C, com o objetivo de avaliar o resultado do processo de sinterização de acordo com a microestrutura e morfologia, bem como realizar a determinação da distribuição de tamanho de grãos.

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam a microestrutura da superfície da amostra Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>, podendo-se observar poucos poros e de pequenas dimensões. Além disso, a microestrutura revelada é homogênea e bem conformada, de acordo com a boa densidade (>95%) e posteriormente com melhores resultados de condutividade iônica.



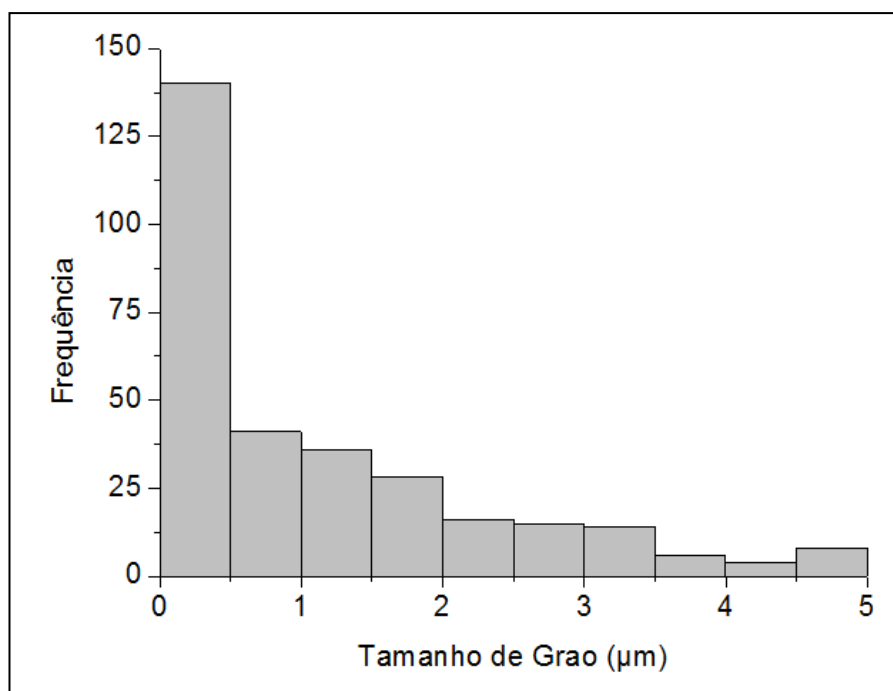
**Figura 4.14** – Micrografia da amostra Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>.



**Figura 4.15** – Micrografia da amostra Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>.

Pode-se observar pelo histograma da Figura 4.16 uma grande concentração de tamanhos de grão de até 2 μm, apresentando um tamanho

médio de grão de 1,117  $\mu\text{m}$  com desvio padrão de 1,233  $\mu\text{m}$ , estando de acordo com (CHOI et al., 2008), que obteve pastilhas sintetizadas pelo método Pechini, a uma temperatura de 1400  $^{\circ}\text{C}$  com 5 h de patamar um tamanho médio de grãos de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.16** - Histograma do tamanho de grão da amostra  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}$ .

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam a micrografia da amostra  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,15}\text{Gd}_{0,05}$ , com uma microestrutura mais irregular e com uma quantidade de poros mais acentuada se comparada com a amostra dopada somente com samária. Este fato é observado através do histograma da Figura 4.19, apresentando uma distribuição com uma amplitude maior, porém com a maioria dos tamanhos de grãos de até 2  $\mu\text{m}$ . O tamanho médio de grão calculado foi de 1,894  $\mu\text{m}$  com desvio padrão de 1,597.



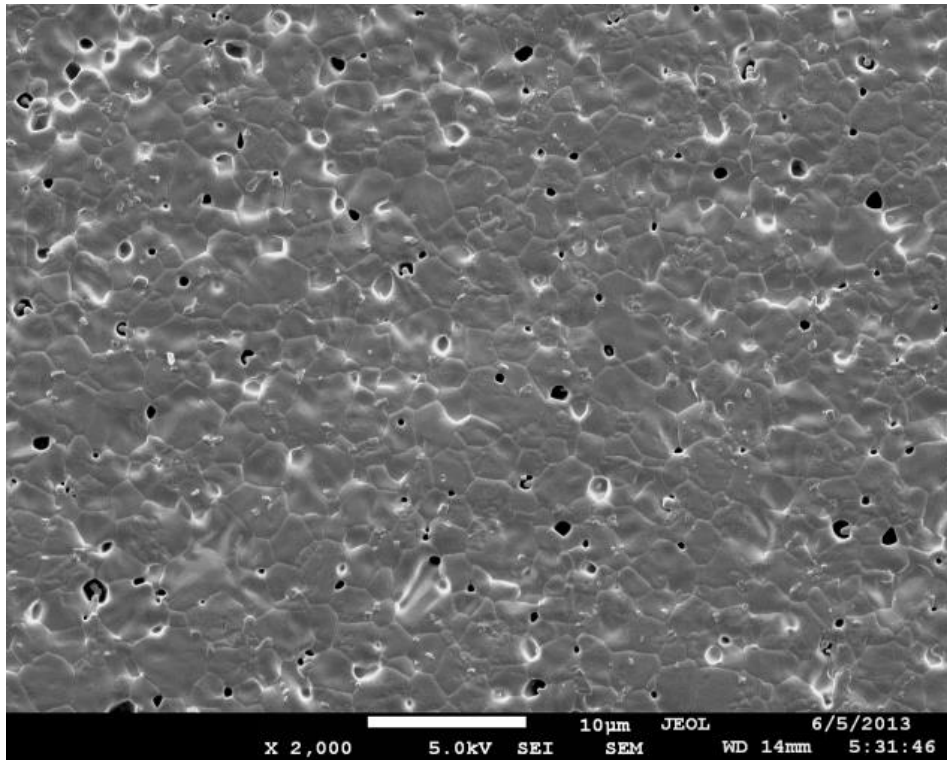


Figura 4.17 – Micrografias da amostra  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}$ .

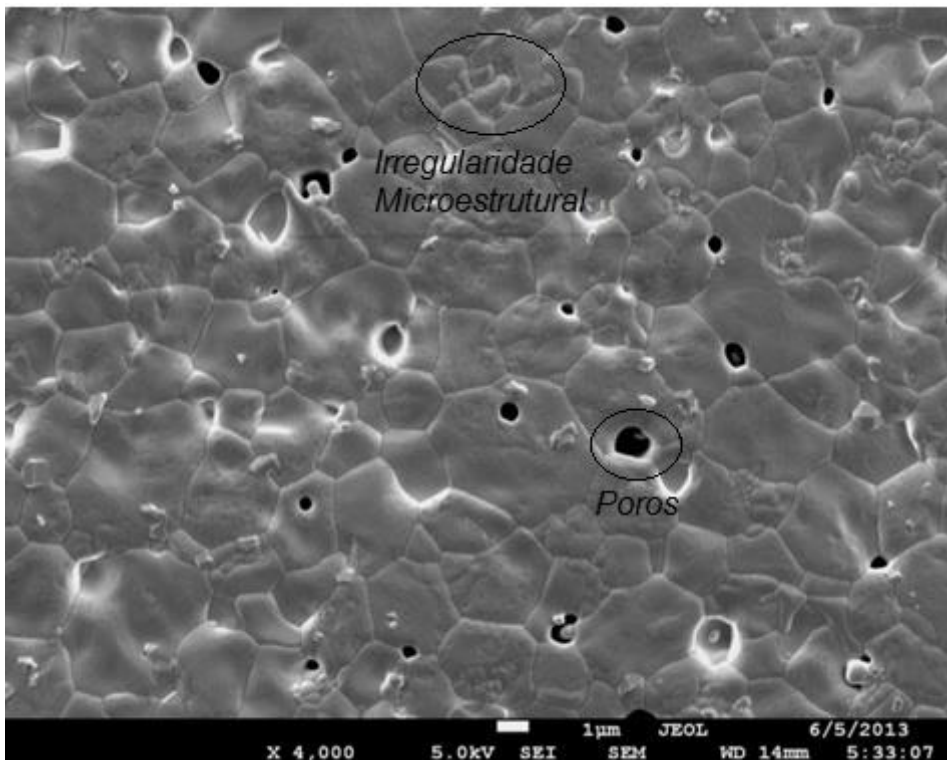
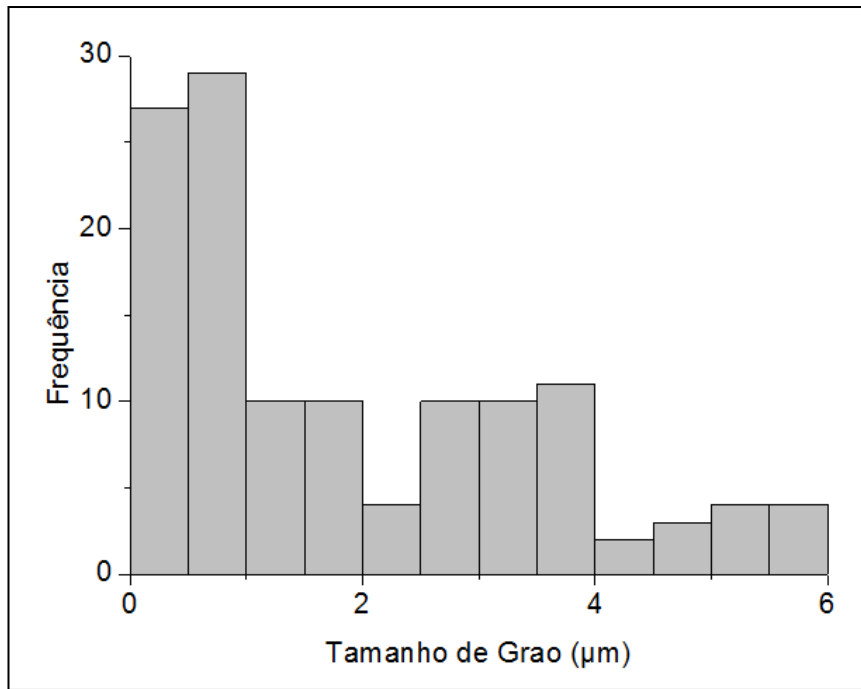


Figura 4.18 – Micrografias da amostra  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}$ .



**Figura 4.19** - Histograma do tamanho de grão da amostra  $Ce_{0,8}Sm_{0,15}Gd_{0,05}$ .

Nas Figuras 4.20 e 4.21 é apresentado a microestrutura da amostra  $Ce_{0,8}Sm_{0,1}Gd_{0,1}$ , muito semelhante à apresentada pela amostra anterior, com uma maior acentuação na heterogeneidade de tamanhos de grãos, que pode ser observado pelo histograma da Figura 4.22. Para esta amostra foi calculado um tamanho médio de grãos de 2,490 com desvio padrão de 1,691.

O alto desvio padrão crescente das amostras codopadas em relação a distribuição do tamanho de grãos significa uma acentuada irregularidade microestrutural nas duas últimas composições, influenciando negativamente nas propriedades de condutividade iônica de contorno de grão e consequentemente total.

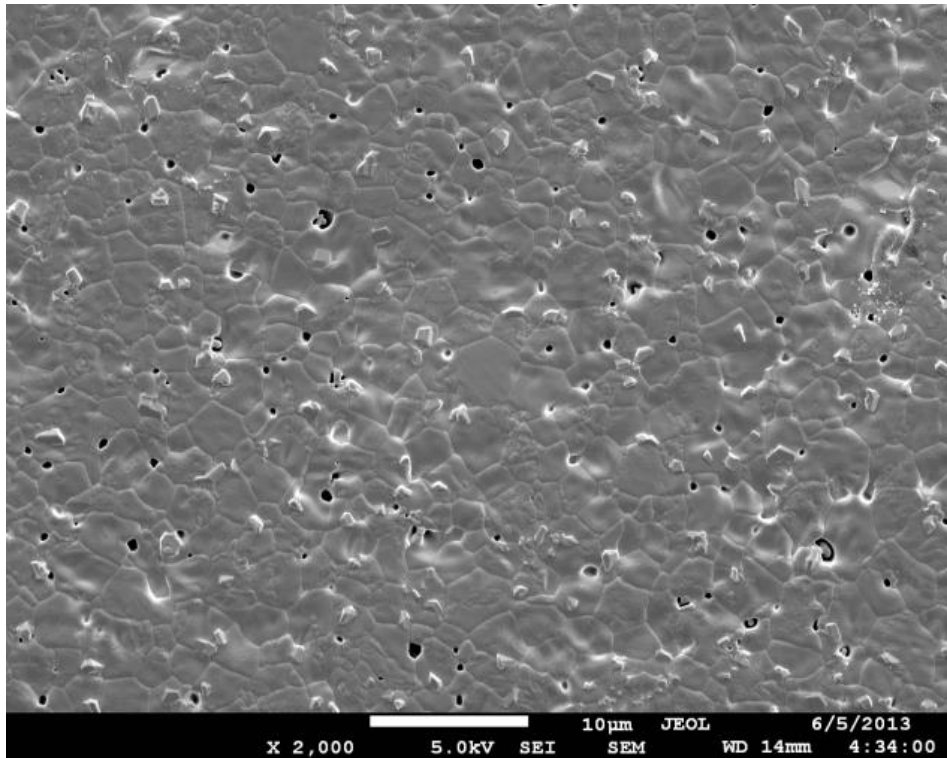


Figura 4.20 – Micrografia da amostra  $Ce_{0.8}Sm_{0.1}Gd_{0.1}$ .

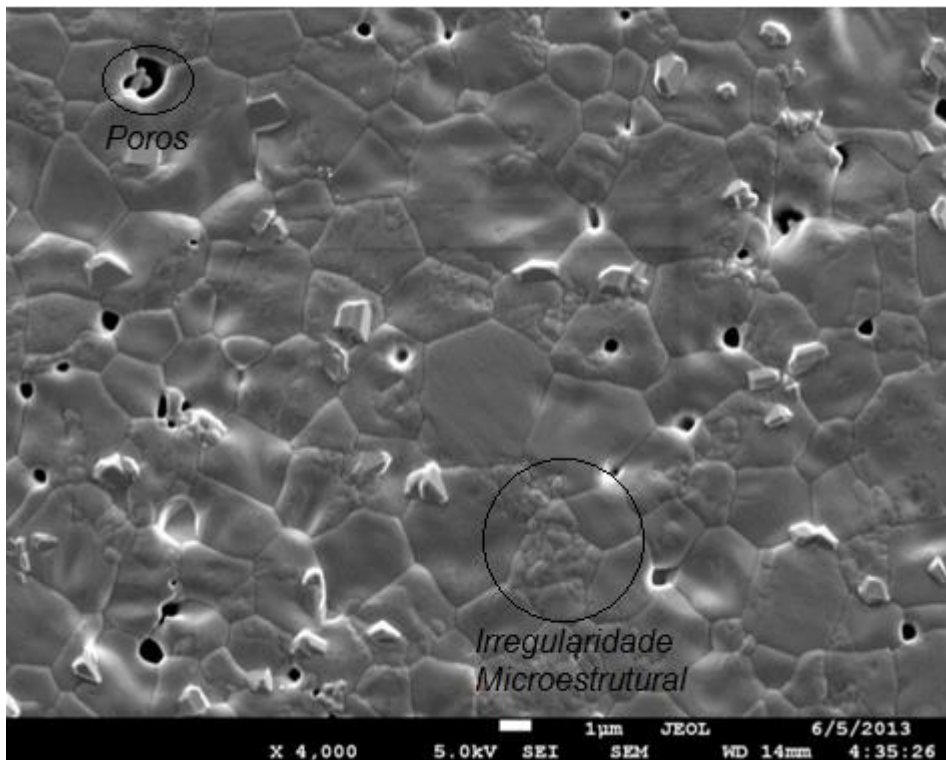
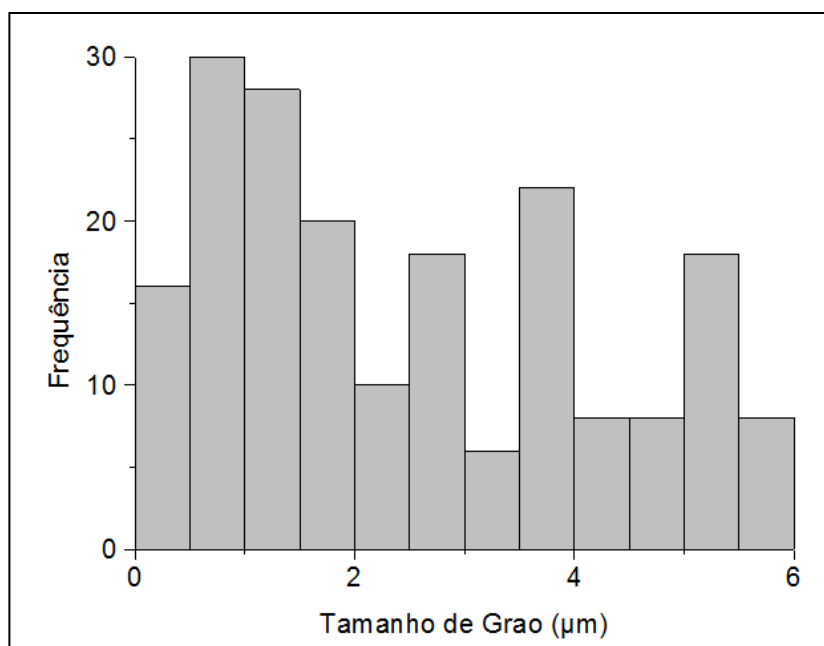


Figura 4.21 – Micrografia da amostra  $Ce_{0.8}Sm_{0.1}Gd_{0.1}$ .



**Figura 4.22** - Histograma do tamanho de grão da amostra  $Ce_{0,8}Sm_{0,1}Gd_{0,1}$ .

Através das micrografias apresentadas e através dos histogramas de distribuição de tamanhos de grãos, observa-se que a codopagem desse sistema aumentou o tamanho médio de grãos, com maiores desvios padrões, aumento na quantidade de poros e a consequente diminuição na densidade relativa, o que foi decisivo nos valores de condutividade de contorno de grão e consequentemente na condutividade total das amostras.

#### 4.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA

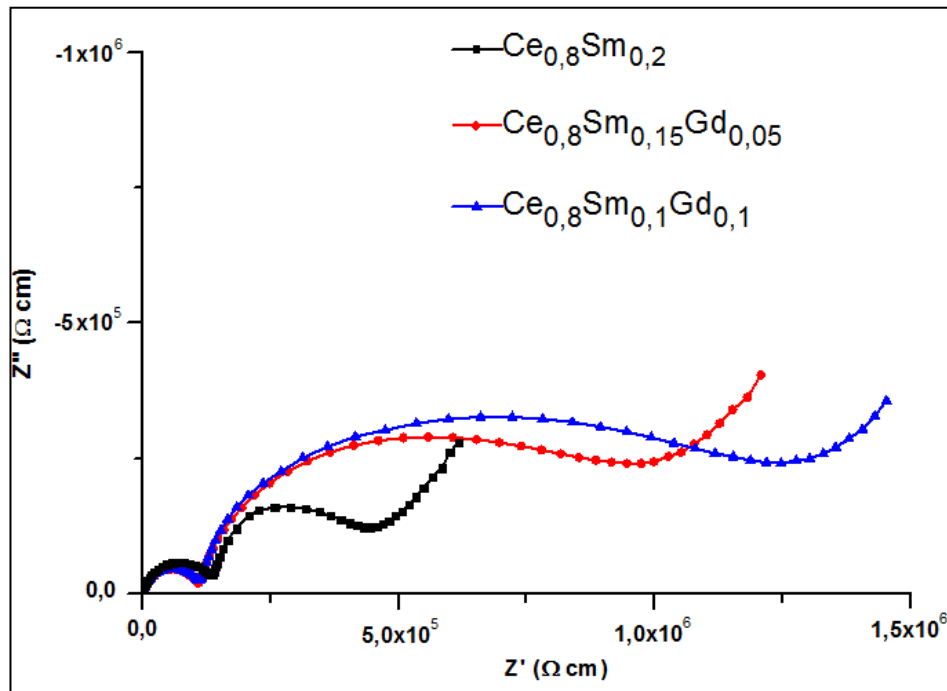
O estudo das propriedades elétricas das amostras sinterizadas foi realizado através da espectroscopia de impedância complexa, em um arranjo experimental que permitiu a medição simultânea das três amostras, reduzindo a influência da diferença de temperatura no momento da medida e permitindo a comparação dos diagramas para a avaliação da influência dos dopantes. Dessa forma, permite-se avaliar as contribuições elétricas do grão e do contorno de grão de um condutor iônico.

A céria dopada com samária e gadolínia é um material termicamente ativado, isto é, a condutividade iônica aumenta, na medida em que a temperatura do material é incrementada. Em todas as amostras estudadas,

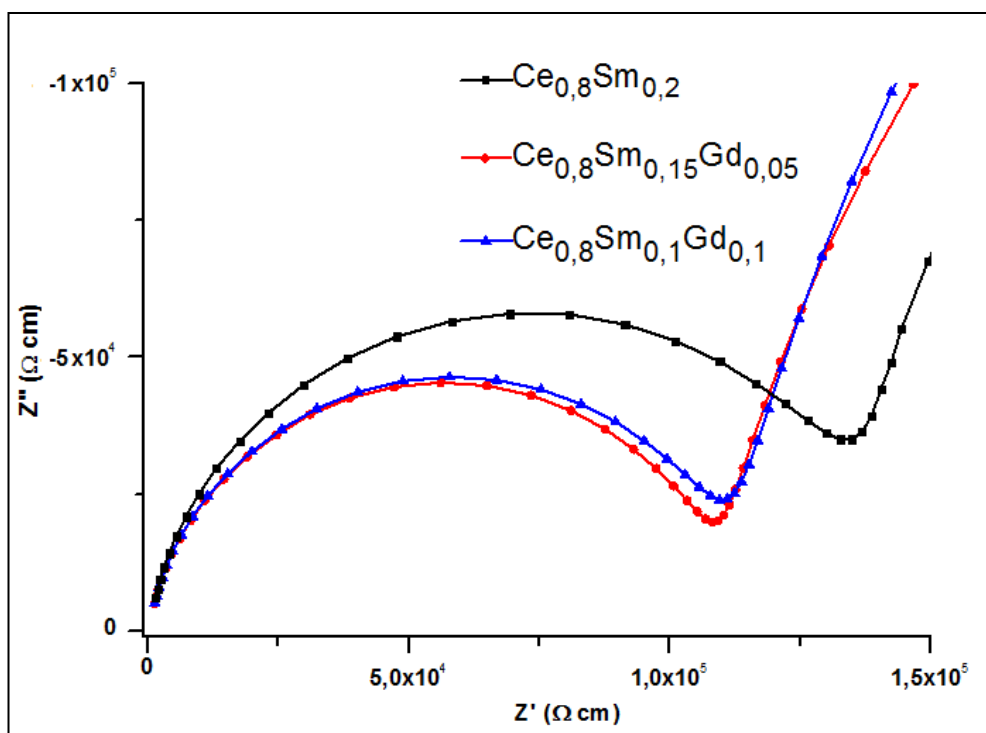
observou-se o mesmo comportamento na medição da impedância quando a temperatura foi variada.

Para avaliar o comportamento intragranular (grão) e intergranular (contorno de grão) do corpo cerâmico, de acordo com as alterações na composição química do material, nas Figuras 4.23 e 4.24 são apresentados os diagramas de Nyquist obtidos pela espectroscopia de impedância complexa a 200 °C para todas as amostras. Os espectros são apresentados nesta temperatura, pois é possível visualizar, na faixa de frequências utilizadas, os semicírculos que representam as contribuições do grão e do contorno de grão.

Na Figura 4.23 observa-se o comportamento dos espectros completos, com o comportamento do grão e contorno de grão, com mais ênfase neste segundo. Na Figura 4.24, com uma ampliação na região de altas frequências, verifica-se o comportamento elétrico dos grãos.



**Figura 4.23** - Espectroscopia de impedância a 200 °C, para todas as amostras.



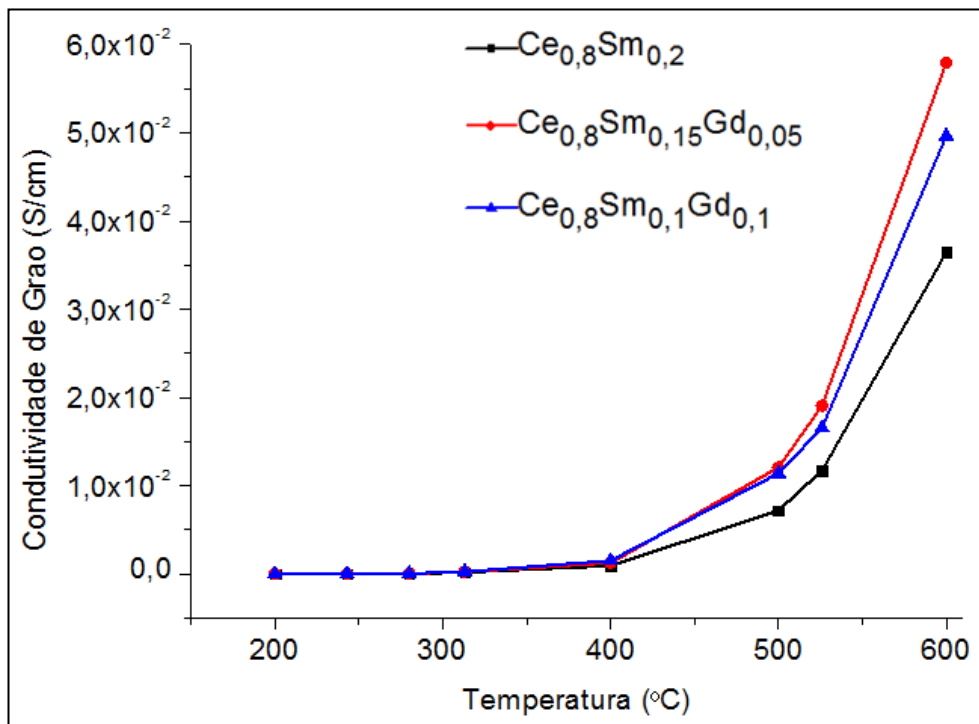
**Figura 4.24** - Espectroscopia de impedância a 200 °C, para todas as amostras (região de altas frequências).

Na faixa de temperatura analisada, os diagramas de impedância de todas as amostras apresentaram o diâmetro do semicírculo referente à resistividade do contorno de grão, maior que o diâmetro do semicírculo referente ao comportamento intragranular da condutividade. Este comportamento é característico dos eletrólitos à base de céria, indicando que nestes materiais a condutividade total é determinada principalmente pelas características da região do contorno de grão.

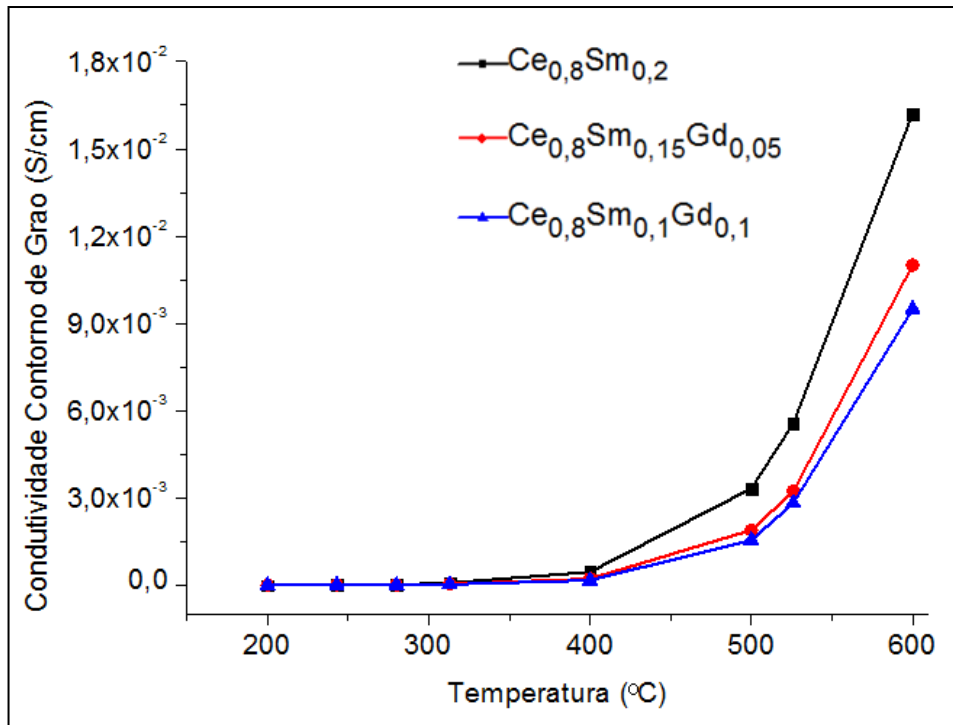
Nos diagramas apresentados nas Figuras 4.23 e 4.24 pode-se observar uma redução do diâmetro do primeiro semicírculo em função da substituição parcial do samário por gadolínio, sugerindo que a dupla dopagem reduz o componente intragranular da resistividade. No entanto, o aumento do diâmetro do semicírculo relativo à resistividade intergranular, indica que a dupla dopagem com  $\text{Sm}^{+3}$  e  $\text{Gd}^{+3}$  provoca um aumento da resistividade dos contornos de grão.

Considerando a hipótese de que a substituição  $\text{Sm}^{+3}$  por  $\text{Gd}^{+3}$  reduz a resistividade do grão e aumenta a resistividade do contorno do grão, seria então razoável esperar que, neste caso, a resistividade do grão da composição  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,1}\text{Gd}_{0,1}$  fosse menor do que a respectiva resistividade das composições  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,15}\text{Gd}_{0,05}$  e  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}$ . No entanto, a Figura 4.24, mostra que a resistividade intragranular da composição  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,15}\text{Gd}_{0,05}$  é ligeiramente menor que a resistividade intragranular da composição  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,1}\text{Gd}_{0,1}$ .

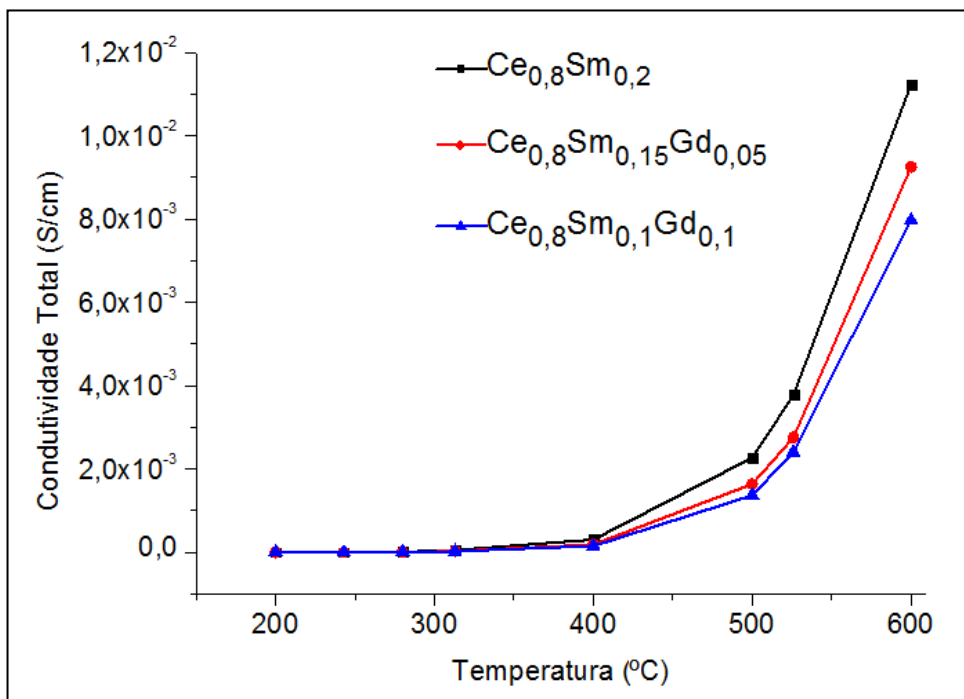
A partir dos espectros de impedância complexa realizados para todos os sistemas a diferentes temperaturas (de 200 a 600 °C), foram determinadas as resistências de grão, contorno de grão e total. Estes valores, juntamente com o fator geométrico de cada amostra permitiu calcular a resistividade e, conseqüentemente, a condutividade do grão, contorno de grão e total, como apresentado nas Figuras 4.25 a 4.27.



**Figura 4.25** - Condutividade de grão em função da temperatura de todas as amostras.



**Figura 4.26** - Condutividade de contorno de grão em função da temperatura de todas as amostras.



**Figura 4.27** - Condutividade total em função da temperatura de todas as amostras.



Nesta análise pode-se observar que as amostras têm uma condutividade constante até a aproximadamente 350 °C. Após esta temperatura, as amostras começam a ter diferenças no incremento da condutividade até a temperatura final de medida (600 °C). Pelos gráficos das Figuras 4.25 a 4.27, e o que apresentam os diagramas das Figuras 4.23 e 4.24, observa-se diferença considerável na condutividade do grão e contorno de grão, onde a amostra sem codopagem ( $Ce_{0,8}Sm_{0,2}$ ) apresenta melhores resultados em relação à condutividade do contorno de grão, com forte influência na condutividade total.

Estes resultados a 600 °C (temperatura de interesse das células a combustível) são apresentados na Tabela 4.3 e são comparáveis com bons resultados reportados na literatura de materiais de eletrólitos sólidos constituídos por Céria, Samária e Gadolínia (KIM & LEE, 2000; ARABACI, 2015b; ZAJAC & MOLENDÁ, 2008 e GUAN et al., 2008), além do que foi apresentado e discutido através da Tabela 1.1 na introdução desta tese.

**Tabela 4.3** – Condutividade Iônica do grão, contorno de grão e total a 600 °C.

Amostra	Condutividade a 600°C x 10 <sup>-2</sup> (S/cm)		
	Grão	C. Grão	Total
$Ce_{0,8}Sm_{0,2}$	3,644	1,621	1,122
$Ce_{0,8}Sm_{0,15}Gd_{0,05}$	5,79	1,101	0,925
$Ce_{0,8}Sm_{0,1}Gd_{0,1}$	4,963	0,949	0,797

No trabalho de KIM & LEE (2000) que também utilizou o método Pechini, com temperatura de calcinação de 450 °C por 5 horas e temperatura de sinterização de 1400 °C por 2 horas realizando a codopagem com cinco metais trivalentes diferentes: Y, Sm, Nd, Pr e La, óxidos foram adicionados separadamente com até 5 % mol de codopagem (0,00; 0,01; 0,03 e 0,05). Apenas dois dos codopantes Sm e Y aumentaram a condutividade iônica do

eletrólito e o valor máximo foi observado para Sm a 3 % em mol. Foram realizadas medidas elétricas para caracterização iônica, porém sem maiores análises microestruturais, somente identificando uma densidade maior que 97%. As medidas elétricas apresentaram condutividade iônica total a 500 °C de  $7,5 \times 10^{-3}$  S/cm para a codopagem com 0,03 no teor de Samário, como sendo a maior de todos os sistemas, sem uma análise do comportamento do grão e contorno de grão nessa contribuição.

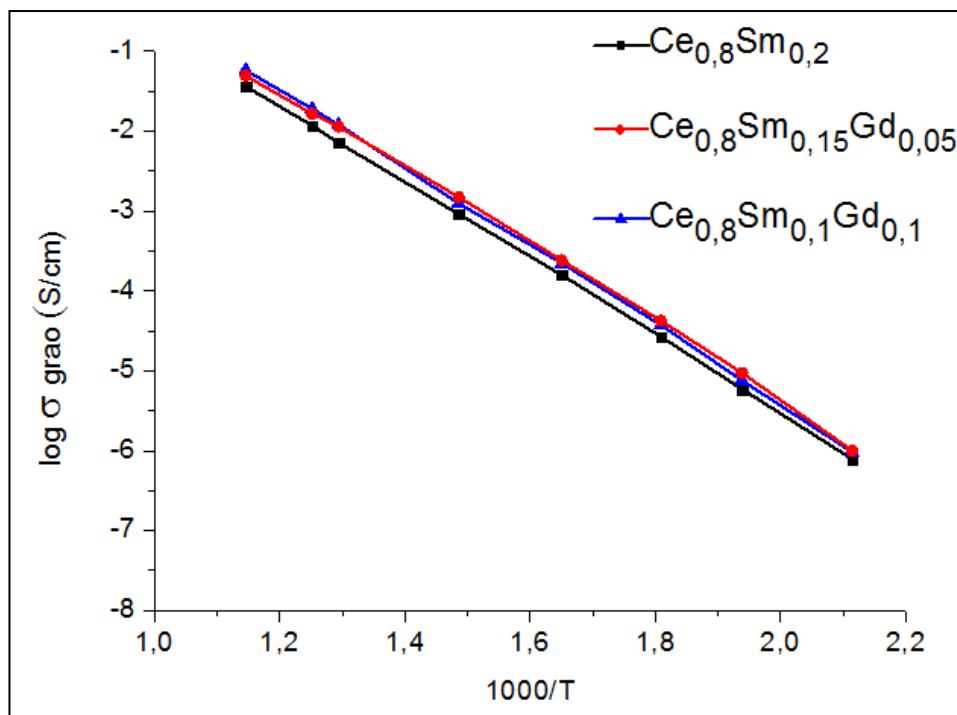
Também utilizando o método Pechini, ARABACI (2015b) preparou amostras de Céria dopada com Gadolínio (GDC) e Samário (SDC) nos sistemas  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  e  $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{1,95}$ . A amostra GDC apresentou uma porosidade bem maior, se comparada com a amostra SDC que, por sua vez, apresentou um comportamento mais homogêneo e com maior densidade. A amostra dopada com Samário por consequência da microestrutura mais homogênea e densa apresentou condutividade de contorno de grão e total maior do que a amostra dopada com Gadolínio. Em ambos os casos a condutividade de contorno de grão é muito maior que a de grão, influenciando fortemente na condutividade total das amostras.

Já no estudo de ZAJAC & MOLENDÁ (2008), foi analisado o comportamento da codopagem em materiais à base de céria contendo gadolínio e um segundo dopante a partir de metais trivalentes Y, Sm e Nd, com uma quantidade total de agente dopante igual a 15 %. Neste trabalho, essas amostras foram sintetizadas a partir do processo de co-precipitação e sinterizados a 1550 °C por 2 horas. Em todos os casos apresentados, a condutividade do contorno de grão, bem como a total diminuíram em comparação com a dopagem simples da Céria com Gadolínio, porém também não apresentaram maiores explicações em relação à microestrutura dessas amostras.

Diferentemente do estudo em questão, amostras preparadas por GUAN et al. (2008), dopadas com Gadolínio e codopadas com Ytrio, nas seguintes composições  $Ce_{0,85}Gd_{0,05}Y_{0,1}O_{1,925}$  e  $Ce_{0,8}Gd_{0,05}Y_{0,15}O_{1,9}$  foram preparadas pela técnica de combustão de nitrato de glicina e apresentaram

condutividade iônica total de  $1,0 \times 10^{-2}$  e  $1,3 \times 10^{-2}$  S/cm a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , sendo relatada como três vezes maior do que a amostra sem codopagem  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  ( $0,38 \times 10^{-2}$  S/cm). Combinado com os resultados da deformação elástica provocada pelas diferenças nos parâmetros de rede, verificou-se que o óxido de cério dopado com deformação elástica mínima em ambos os sistemas, têm maior condutividade e mais baixas energias de ativação.

Com os resultados de condutividade iônica apresentados nas Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 foi possível observar que trata-se de um processo termicamente ativado e que segue uma equação do tipo Arrhenius. Estes gráficos de linearização das condutividades são apresentados nas Figuras 4.28, 4.29 e 4.30.



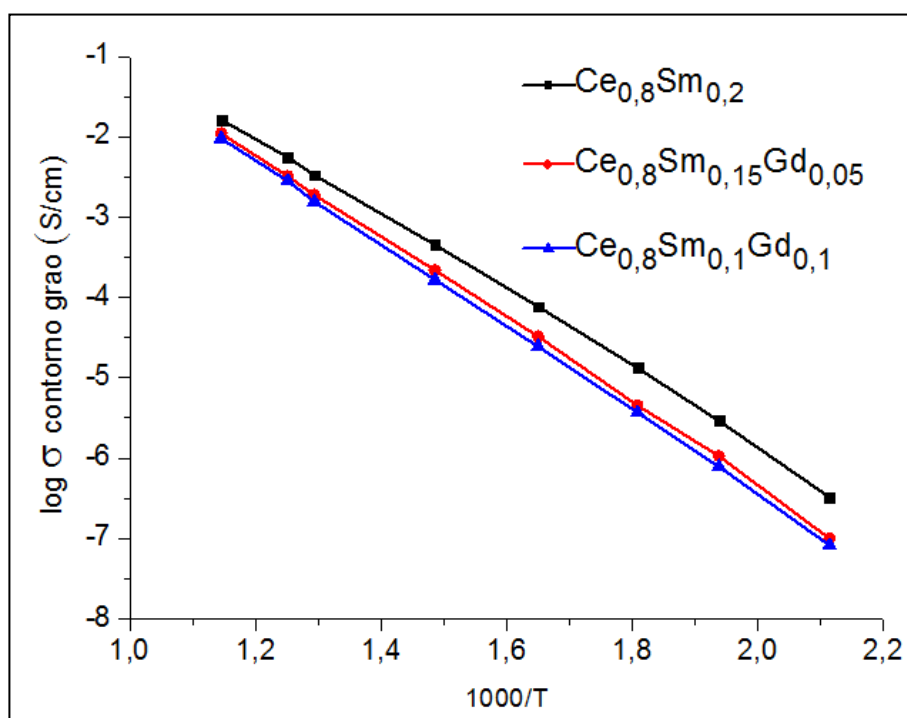
**Figura 4.28** - Gráficos de Arrhenius da condutividade de grão.

No gráfico da Figura 4.28, e como foi observado no diagrama da Figura 4.24, o comportamento do grão é semelhante nas amostras codopadas apresentando linhas praticamente idênticas, com a superposição das duas

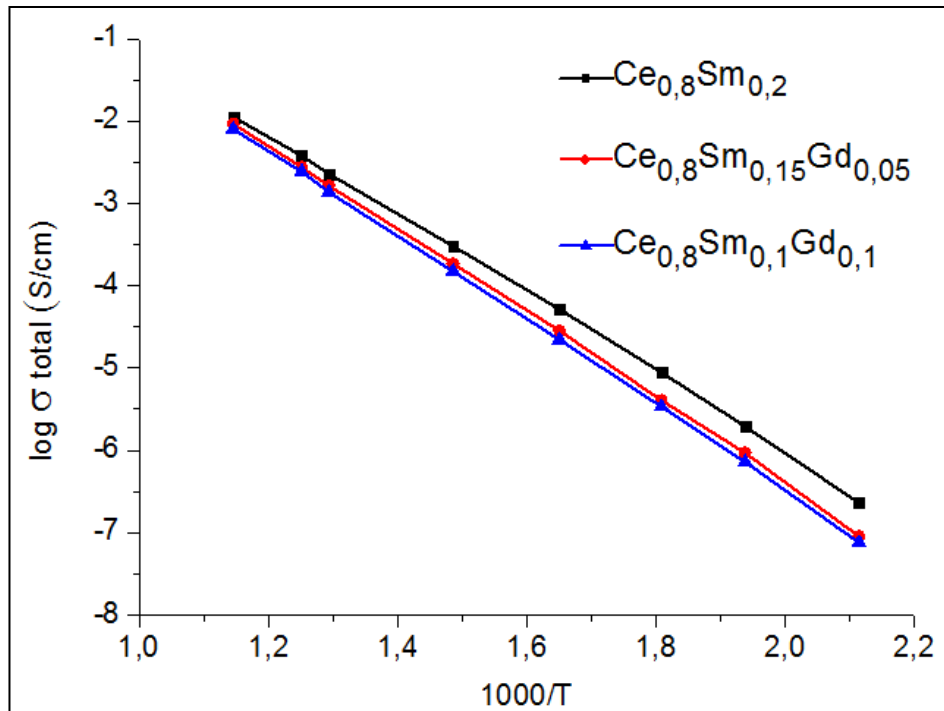
retas. A amostra  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}$  apresentou, dessa forma, uma breve redução na condutividade do grão.

Pelos gráficos das Figuras 4.29 e 4.30, e o que apresenta o diagrama da Figura 4.23, observa-se diferença considerável na condutividade do contorno de grão, onde a amostra sem codopagem ( $Ce_{0,8}Sm_{0,2}$ ) apresenta melhores resultados, com o conseqüente resultado na condutividade total.

Resultados semelhantes foram reportados por FU (2008) que realizaram estudos em amostras com nanopós produzidos por combustão induzida por micro-ondas com o sistema de Céria dopada com Gadolínia e codopada com Samária, observando-se maior tamanho de grão das pastilhas sinterizadas e com menores condutividades iônicas totais.



**Figura 4.29** - Gráficos de Arrhenius da condutividade de contorno de grão.



**Figura 4.30** - Gráficos de Arrhenius da condutividade total.

Resultados semelhantes de condutividade iônica também foram retratados por ZAJAC & MOLENDÁ (2008), que testaram ítrio, samário e neodímio como codopantes para a céria dopada com gadolínio, ou seja, a condutividade elétrica de grão apresentou aumento com a adição de codopantes em todas as combinações.

Contudo, a condutividade elétrica total e de contorno de grão não se mostraram beneficiadas pelo segundo dopante de modo que seus valores diminuíram com o aumento da quantidade de dopantes e no caso da codopagem com samária o resultado mostrou-se semelhante ao deste trabalho e diferentemente do que foi observado por WANG et al. (2004b).

Vale ressaltar que no trabalho de KIM et al. (2000), sobre o efeito da codopagem de GDC com diferentes elementos (Y, Sm, Nd, Pr e La) e com diferentes proporções (0, 1, 3 e 5 % mol) com pós também sintetizados pelo método pechini, observou-se que a variação da condutividade elétrica com a quantidade de codopantes é diferente para os diferentes tipos de elementos.

A partir dos gráficos das Figuras 4.28 a 4.30, observa-se que os dados de todas as amostras apresentam considerável linearidade na faixa de temperatura de medição, o que permitiu determinar a energia de ativação a partir do grau de inclinação das retas ajustadas, o que é confirmado com os valores da energia de ativação do grão, contorno de grão e total apresentados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4** - Energias de ativação calculadas para o grão, contorno de grão e total em todas as amostras estudadas pelos gráficos de Arrhenius.

Amostra	Energia de Ativação (eV)		
	Grão	Contorno de Grão	Total
$Ce_{0,8}Sm_{0,2}$	0,972	0,991	0,984
$Ce_{0,8}Sm_{0,15}Gd_{0,05}$	0,998	1,216	1,112
$Ce_{0,8}Sm_{0,1}Gd_{0,1}$	1,072	1,229	1,143

A Tabela 4.4 lista os valores de energia de ativação do processo de condução através dos grãos, contornos de grãos e total, apresentando valores próximos a 1 eV, que são os esperados para condutores de íons oxigênio (SUBBARAO, 1980; CHANDRA, 1981). Observa-se também que a amostra sem codopagem ( $Ce_{0,8}Sm_{0,2}$ ) apresentou inclinação mais adequada, estando abaixo de 1 eV, enquanto as demais ultrapassaram esse valor, o que representa maior dificuldade em relação à ativação do processo de condução.

Em princípio, a energia de ativação do processo de condução aumenta quando: i) diminui a concentração de portadores de carga disponíveis, ii) a mobilidade do portador de carga diminui devido a alterações produzidas na estrutura cristalina, ou iii) ambos os efeitos ocorrem simultaneamente (DIAS & MUCCILLO, 2013). Desta forma, como o  $Sm^{3+}$  e o  $Gd^{3+}$  possuem valência inferior ao  $Ce^{4+}$  é esperado aumento na concentração de defeitos com sua introdução na estrutura cristalina da céria. Assim, é mais provável que a redução da mobilidade das vacâncias aniônicas seja responsável pelo aumento no valor da energia de ativação.

## 5. CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos (Pechini) mostrou ser eficaz como técnica de síntese de céria duplamente dopada com samário e gadolínio nas composições propostas de  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1,9}$  ( $X = 0; 0,05; 0,1$ ), pois a difratometria de raios-x confirmou a fase cúbica do tipo fluorita sem a presença de fases secundárias, nem picos correspondentes a estrutura da samária e da gadolína, confirmando a formação de solução sólida com estes elementos. Consequentemente, houve a formação de vacâncias de oxigênio com a adição de dois cátions de valência inferior ( $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ) na estrutura cúbica da Céria ( $\text{Ce}^{4+}$ ), causando aumento na concentração de portadores de carga disponíveis.

Em consequência da formação de solução sólida dos elementos de dopagem e codopagem na estrutura da matriz hospedeira da Céria, com a criação de vacâncias de oxigênio, as amostras apresentaram espectros de impedância complexa com semicírculos bem definidos, regulares e simétricos, de acordo com o modelo teórico de “camada de tijolos” (bricklayer), que permite correlacionar a microestrutura com as propriedades elétricas, e assumir o comportamento elétrico do grão e do contorno de grão como dois circuitos RC em serie.

Nesse sentido, através da difratometria de raios-x observou-se que a substituição parcial de Samário por Gadolínio resultou em uma redução do parâmetro de rede, em função do raio iônico destes elementos,  $r^{3+} \text{Sm} = 1,079 \text{ \AA}$  >  $r^{3+} \text{Gd} = 1,053 \text{ \AA}$  >  $r^{4+} = 0,970 \text{ \AA}$ , o que possivelmente foi decisivo na melhor condutividade iônica de grão para as amostras com a adição de um elemento com raio iônico mais próximo da matriz hospedeira da Céria, causando neste caso uma menor deformação da rede cristalina e consequente diminuição na barreira para a migração dos íons oxigênio entre as vacâncias.

Portanto, através da caracterização elétrica através da espectroscopia de impedância, verificou-se maior condutividade de grão para as amostras que sofreram codopagem, supostamente por apresentarem menor deformação na rede cristalina com a adição de um elemento que possui raio iônico mais próximo ao da rede hospedeira (Ce<Gd<Sm).

Permitiu-se estimar mediante a equação de Scherrer aumento praticamente linear no tamanho médio de cristalitos nanométricos à medida que a concentração de Gadolínio no sistema aumenta. Além disso, a espectroscopia de infravermelho apresentou a calcinação a 600 °C como sendo mais efetiva na eliminação do material orgânico nas amostras sem Gadolínio e com menor teor deste elemento ( $Ce_{0,8}Sm_{0,2}$  e  $Ce_{0,8}Sm_{0,15}Gd_{0,05}$ ), ao contrário da amostra  $Ce_{0,8}Sm_{0,1}Gd_{0,1}$ , que apresentou resquícios de impurezas orgânicas indesejadas, e desta forma, prejudicou o processo de sinterização, aumentando a porosidade em função da eliminação dessas impurezas durante o processo, corroborando com os resultados de microscopia eletrônica de varredura, que identificaram aumento na porosidade e piora nas condições microestruturais a medida que aumenta-se o teor de codopante, com respectiva diminuição na densidade dos corpos cerâmicos sinterizados.

A partir daí, através da espectroscopia de impedância, a condutividade de contorno de grão mostrou-se menor que a condutividade de grão de acordo com a substituição gradativa do elemento de codopagem, com o melhor comportamento da amostra sem nenhuma proporção de Gadolínio ( $Ce_{0,8}Sm_{0,2}$ ), influenciando diretamente na condutividade total das amostras a 600 °C, como sendo:  $1,12 \times 10^{-2}$  S/cm;  $9,25 \times 10^{-3}$  S/cm;  $>7,97 \times 10^{-3}$  S/cm, respectivamente para os teores 0,00; 0,05 e 0,10. Este resultado é consequência das características microestruturais, tais como aumento da porosidade e diminuição da densidade relativa.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSSON, D. A.; SIMAK, S. I.; SKORODUMOVA, N. V.; ABRIKOSOV, I.A.; JOHANSSON, B. Optimization of ionic conductivity in doped ceria. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, n. 10, p. 3518–21, 7 mar. 2006.

ANTUNES, F. C. **Condutividade Elétrica da Solução Sólida Céria-Zircônia Dopada com ítrio e Gadolínio**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, 2009.

ARABACI, A. **Synthesis and Characterization of Samarium-Doped CeO<sub>2</sub> Powders as a Solid Electrolyte by Using Pechini Method**. *Acta Physica Polonica A*, v. 127, n. 4, p. 888–890, 2015a.

ARABACI, A. **Effect of Sm and Gd dopants on structural characteristics and ionic conductivity of ceria**. *Ceramics International*, v. 41, n. 4, p. 5836–5842, 2015b.

ARABACI, A.; SERIN, Ö. **Characterization of Sm-Doped Ceria Ceramics Synthesized by Two Different Methods**. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 24, n. 7, p. 2730–2737, 2015.

ARAUJO, H. E. **CeO<sub>2</sub>-10% mol Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Efeito da codopagem com X% mol Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ X ≤ 2) na microestrutura e na condutividade elétrica**. Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos, 2011.

BADWAL, S.; RAJENDRAN, S. **Effect of micro- and nano-structures on the properties of ionic conductors**. *Solid State Ionics*, v. 70-71, p. 83-95, 1994.

BALAZS, G. B.; GLASS, R. S. **Ac impedance studies of rare earth oxide doped ceria**. *Solid State Ionics*, v. 76, p. 155–162, 1995.

BATISTA, R. M. **Efeitos da Atmosfera de Sinterização e do Tamanho de Partícula na Sinterização da Céria-Gadolínia**. Tese de Doutorado em Tecnologia Nuclear, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2014.

BU, Y.; ZHONG, Q.; TAN, W.; ZHOU, R.; SONG, Y.; CAI, W. **Synthesis and properties of samaria-doped ceria electrolyte via ultrasound–microwave assisted sol–gel method**. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 16, n. 6, p. 2058–2062, 2013.

CALLISTER, W. D.; WILEY, J. **Materials Science and Engineering**. 7th. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

CHANDRA, S. **Superionic Solids Principles and Applications**. North Holland Publishing. 3<sup>a</sup> Ed., cap. 5, 1981.

CHOI, K.-H.; CHOI, Y-G.; PARK, M. W.; KODASH, V. Y.; GROZA, J. R.; LEE, J. S. **Effects of alumina additions on sintering behavior of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  ceramics synthesized by Pechini method.** Journal of Alloys and Compounds, v. 463, n. 1-2, p. 484–487, 2008.

CURRIE, L. A. **Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quanti<sup>®</sup> cation capabilities 1** (IUPAC Recommendations 1995). v. 391, p. 105–126, 1999.

CURTIN, S.; GANGI, J. **Fuel Cell Technologies Market Report.** Fuel Cell and Hydrogen Energy, Washington, D.C. 2014

DA SILVA, A. G. P.; JÚNIOR, A. C. **Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação.** Cerâmica, v. 44, n. 289, 1998.

DIAS, M. C. F.; MUCCILLO, E. N. S. **Microestrutura e condutividade elétrica do eletrólito sólido de céria - 20% mol gadolína com adições de  $\text{SrO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ .** Cerâmica, v. 59, p. 522-532, 2013.

DIKMEN, S.; ASLANBAY H.; DIKMEN, E.; SAHIN, O. **Hydrothermal preparation and electrochemical properties of  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ , and  $\text{Nd}^{3+}$  codoped ceria-based electrolytes for intermediate temperature-solid oxide fuel cell.** Journal of Power Sources, v. 195, n. 9, p. 2488–2495, 2010.

DING, D.; LIU, B.; GONG, M.; LIU, X.; XIA, C. **Electrical properties of samaria-doped ceria electrolytes from highly active powders.** Electrochimica Acta, v. 55, p. 4529-4535, 2010.

DURÁN, P.; MOURE, C.; JURADO, J. R. **Sintering and microstructural development of ceria-gadolinia dispersed powders.** Journal of Materials Science, v. 29, n. 7, p. 1940–1948, 1994.

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

ESPOSITO, V.; TRAVERSA, E. **Design of Electroceramics for Solid Oxides Fuel Cell Applications: Playing with Ceria.** Journal of the American Ceramic Society, v. 91, n. 4, p. 1037–1051, 2008.

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

FU, Y.-P. **Microwave-induced combustion synthesis and ionic conductivity of  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Gd}_{0.2-x}\text{Sm}_x)\text{O}_{1.90}$  ceramics.** Ceramics International, v. 34, n. 8, p. 2051–2057, 2008.

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

GARCIA, R. H. L. **Síntese e Processamento de Compósitos de Zircônia-Alumina para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido.** Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2007.

GOODENOUGH, J. B. **Oxide - Ion Electrolytes.** Annual Review of Materials Research, v. 33, n. 1, p. 91–128, 2003.

GREEN, C.; BAKSI, S.; DILMAGHANI, M. **Challenges to a climate stabilizing energy future.** Energy Policy, v. 35, p. 616–626, 2007.

GROPE, B. O. H.; ZACHERLE, T.; NAKAYAMA, M.; MARTIN, M. **Oxygen ion conductivity of doped ceria: A Kinetic Monte Carlo study.** Solid State Ionics, v. 225, p. 476–483, 2012.

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

HANSEN, J.; NAZARENKO, L.; RUEDY, R.; SATO, M.; WILLIS, J.; GENIO, A. D.; KOCH, D.; LACIS, A.; LO, K.; MENON, S.; NOVAKOV, T.; PERLWITZ, J.; RUSSEL, G.; SCHMIDT, G. A.; TAUSNEV, N. **Earth's Energy Imbalance: Confirmation and Implications.** Science, v. 301, n. June, p. 1431–1435, 2005.

HAWKES, A.; IAIN, S.; DAN, B.; NIGEL, B. **Fuel cells for micro-combined heat and power generation.** Energy & Environmental Science, v. 2, p. 729–736, 2009.

HIRATA, Y.; TERASAWA, Y.; MATSUNAGA, N.; SAMESHIMA, S. **Development of electrochemical cell with layered composite of the Gd-doped ceria/electronic conductor system for generation of H<sub>2</sub>–CO fuel through oxidation–reduction of CH<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub> mixed gases.** Ceramics International, v. 35, n. 5, p. 2023–2028, 2009.

HOTZA, D.; DINIZ DA COSTA, J. C. **Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, n. 19, p. 4915–4935, 2008.

HUANG, W.; SHUK, P.; GREENBLATT, M. **Hydrothermal Synthesis and Properties of Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> and Ce<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub> Solid Solutions.** Chemistry of Materials, v. 9, n. 27, p. 2240–2245, 1997a.

HUANG, W.; SHUK, P.; GREENBLATT, M. **Properties of sol-gel prepared Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> solid electrolytes.** Solid State Ionics, v. 100, n. 1–2, p. 23–27, 1997b.

HUI, S. R.; ROLLER, J.; YICK, S.; ZHANG, X.; PETIT, C. D.; XIE, Y.; MARIC, R.; GHOSH, D. **A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes.** Journal of Power Sources, v. 172, p. 493-502, 2007.

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

JACOBSON, A. J. **Materials for Solid Oxide Fuel Cells.** Chemistry of Materials, v. 22, p. 660–674, 2009.

JANEK, J.; MARTIN, M.; BECKER, K. D. **Physical chemistry of solids the science behind materials engineering.** Physical chemistry chemical physics : PCCP, v. 11, n. 17, p. 3010, 2009.

JIA, Y. Q. **Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions.** Journal of Solid State Chemistry, v. 95, p. 184–187, 1991.

JUNG, G. B., HUANG, T. J., CHANG, C. L. **Preparation of samaria-doped ceria for solid-oxide fuel cell electrolyte by a modified sol-gel method.** Journal of Materials Science, v. 36, p. 5839–5844, 2001.

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

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

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

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

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

LAGUNA-BERCERO, M. A.; KILNER, J. A.; SKINNER, S. J. **Performance and Characterization of (La, Sr)MnO<sub>3</sub>/YSZ and La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> Electrodes for Solid Oxide Electrolysis Cells.** Chemistry of Materials, v. 22, n. 3, p. 1134–1141, 2010.

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

LEAH, R. T.; BRANDON, N. P.; AGUIAR, P. **Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500-600 °C**. Journal of Power Sources, v. 145, n. 2, p. 336–352, ago. 2005.

LEE, J.-H. **Highly resistive intergranular phases in solid electrolytes: an overview**. Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, v. 140, n. 9, p. 1081–1094, 2009.

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

MASON, J. E. **World energy analysis: H<sub>2</sub> now or later?** Energy Policy, v. 35, p. 1315–1329, 2007.

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

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

MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A. **Physical , chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria**. Solid State Ionics, v. 129, p. 63–94, 2000.

MORI, T.; WANG, Y.; DRENNAN, J.; AUCHTERLONIE, G.; LI, J-G.; IKEGAMI, T. **Influence of particle morphology on nanostructural feature and conducting property in Sm-doped CeO<sub>2</sub> sintered body**. Solid State Ionic. v. 175, n. 1-4, p. 641-649, 2004.

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

MUÑOZ, R. A. **Efeito da adição de óxidos de terras raras na condutividade iônica de cerâmicas a base de ZrO<sub>2</sub>:3% mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para aplicações em sensores de oxigênio**. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Universidade de Brasília, 2010.

MUSSOI, F. L. R. **Sinais Senoidais: Tensão e Corrente Alternadas**. CEFET-SC - Gerência Educacional de Eletrônica, p. 54–69, 2008.

NARODOSLAWSKY, M.; NIEDERL-SCHMIDINGER, A.; HALASZ, L. **Utilising renewable resources economically: new challenges and chances for**

**process development.** Journal of Cleaner Production, v. 16, p. 164–170, 2008.

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

NEGREIROS, A. S. **Processamento de Titanato de Cobre e Cálcio (CCTO) Pelo Método dos Precursores Poliméricos para Aplicação em Dispositivos Fotoluminescentes.** Dissertação de Mestrado em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, 2014.

NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C. **Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)** International Journal of Hydrogen Energy. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 2337-2354, 2008.

NING, Z.; MILIN Z.; FUCHENG, X.; CHENG, W.; ZHIXIANG, L.; ZONGQIANG, M. **Fabrication and characterization of anode support low-temperature solid oxide fuel cell based on the samaria-doped ceria electrolyte.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, n. 1, p. 797–801, 2012.

ORMEROD, R. M. **Solid oxide fuel cells.** Chemical Society reviews, v. 32, n. 1, p. 17–28, 2003.

OU, D. R.; MORI, T.; YE, F.; ZOU, J.; AUCHTERLONIE, G.; DRENNAN, J. **Oxygen-vacancy ordering in lanthanide-doped ceria: Dopant-type dependence and structure model.** Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, v. 77, p. 1–8, 2008.

PALMERA, A. A. **Estudo Comparativo da Sinterização de Pós Nanoestruturados e Microestruturados de ZrO<sub>2</sub> Tetragonal estabilizado com Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Tese de Doutorado em Materiais Metálicos, Universidade de São Paulo, 2008.

PECHINI, M. P. **U. S. Patent N° 3.330.697**, 1967.

PÉREZ-COLL, D.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, E.; MATHER, G. C. **Influence of porosity on the bulk and grain-boundary electrical properties of Gd-doped ceria.** Solid State Ionics, v. 181, n. 21-22, p. 1033–1042, 2010.

REDDY, K. R.; KARAN, K. **Sinterability, mechanical, microstructural, and electrical properties of gadolinium-doped ceria electrolyte for low-temperature solid oxide fuel cells.** Journal of Electroceramics, v. 15, n. 1, p. 45–56, 2005.

SANTHA, N. L.; SEBASTIAN, M. T.; MOHANAN, P.; ALFORD, N. M.; SARMA, K.; PULLAR, R. C.; KAMBA, S.; PASHKIN, A.; POLINA, S.; JAN, P. **Effect of doping on the dielectric properties of cerium oxide in the microwave and**

**far-infrared frequency range.** Journal Of The American Ceramic Society, v. 87, n. 7, p. 1233–1237, 2004.

STAMBOULI, B.; TRAVERSA, E. **Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 6, p. 433–455, 2002.

STEELE, B. C.; HEINZEL, A. **Materials for fuel-cell technologies.** Nature, v. 414, n. 6861, p. 345–352, 2001. 1

SUBBARAO, E. C. **Solid Electrolytes and Their Applications.** Plen Press, New York, 1980

SUNARSO, J.; BAUMANN, S.; SERRA, J.M.; MEULENBERG, W. A.; LIU, S.; LIN, Y. S.; DA COSTA, J. C. **Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation.** Journal of Membrane Science, v. 320, n. 1-2, p. 13–41, 2008.

TAI, L.-W.; LESSING, P. A. **Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors** Journal of Materials Research, 1992.

THÜMMLER, F., OBERACKER, R., **An Introduction to Powder Metallurgy.** Michigan: The Institute of Materials, p. 332, 1993.

VERONEZE, T. **Desenvolvimento de metodologia para produção de nanopartículas de  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) de tamanhos médios diferenciados.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, 2011.

WANG, F-Y.; CHEN, S.; WANG, Q.; YU, S.; CHENG, S. **Study on Gd and Mg co-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells.** Catalysis Today, v. 97, n. 2-3, p. 189–194, 2004a.

WANG, F-Y.; CHEN, S.; CHENG, S. **Gd<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> co-doped ceria based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells.** Electrochemistry Communications, v. 6, n. 8, p. 743–746, 2004b.

WANG, F-Y.; MORI, T.; LI, J.; YAJIMA, Y. **Low-temperature fabrication and electrical property of 10 mol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - doped CeO<sub>2</sub> ceramics.** Science and Technology of Advanced Materials, v. 4, n. 3, p. 229–238, 2003.

YAHIRO, H.; EGUCHI, Y.; EGUCHI, K.; ARAI, H. **Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure.** Journal of Applied Electrochemistry, v. 18, n. 4, p. 527–531, 1988.

YOSHIDA, H.; INAGAKI, T. **Effects of additives on the sintering properties of samaria-doped ceria.** Journal of Alloys and Compounds, v. 408-412, p. 632–636, 2006.

ZAJAC, W.; MOLEND, J. **Electrical conductivity of doubly doped ceria**. Solid State Ionics, v. 179, n. 1-6, p. 154–158, 2008.

ZHA, S.; XIA, C.; MENG, G. **Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells**. Journal of Power Sources, v. 115, p. 44-48, 2003.

ZHAO, L.; HE, B.; SHEN, J.; CHEN, F.; XIA, C. **BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-β</sub> as an electronic blocking material for microtubular solid oxide fuel cells based on doped ceria electrolyte**. Electrochemistry Communications, v. 13, n. 5, p. 450–453, 2011.

ZHEN, Y. D.; TOK, A. I. Y.; JIANG, S. P.; BOEY, F. Y. C. **Fabrication and performance of gadolinia-doped ceria-based intermediate-temperature solid oxide fuel cells**. Journal of Power Sources, v. 178, n. 1, p. 69–74, 2008.

ZHUIYKOV, S. **Mathematical modelling of YSZ-based potentiometric gas sensors with oxide sensing electrodes. Part II: Complete and numerical models for analysis of sensor characteristics**. Sensors and Actuators, B: Chemical, v. 120, n. 2, p. 645–656, 2007.