

**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA CÉRIA DOPADA
COM GADOLÍNIA E SAMÁRIA PARA APLICAÇÃO
EM CÉLULAS COMBUSTÍVEIS SOFC's**

**Autor: Eduardo Jonathan Ramos e Silva Sampaio
Orientador: Rodrigo Arbey Muñoz Meneses**

**Brasília, DF
2016**



Eduardo Jonathan Ramos e Silva Sampaio

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNIA E SAMÁRIA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS COMBUSTÍVEIS SOFC's

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Dr. Rodrigo Arbey Muñoz Meneses

**Brasília, DF
2016**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

SAMPAIO, Eduardo Jonathan Ramos e Silva

Síntese e caracterização da céria dopada com gadolínia e samária para aplicação em células combustíveis SOFC's/ Eduardo Jonathan Ramos e Silva Sampaio. Brasília: UnB, 2016.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2016. Orientação: Rodrigo Arbey Muñoz Meneses

1. Célula Combustível. 2. Céria Dopada. 3. Sintetização de Óxidos
I. Arbey Muñoz MUÑOZ, Rodrigo. II. Síntese e caracterização da céria dopada para aplicação em células combustíveis.

CDU Classificação



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNIA E SAMÁRIA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS COMBUSTÍVEIS SOFC's

Eduardo Jonathan Ramos e Silva Sampaio

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em (07/7/2016) apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Dr. Rodrigo Arbey Muñoz Meneses, UnB/ FGA
Orientador

Profa. Dra. Sandra Maria da Luz, UnB/ FGA
Membro Convidado

Prof. Dr. Rhander Viana, UnB/ FGA
Membro Convidado

Brasília, DF
2016

Este trabalho é dedicado à minha mãe, Tereza, e a meu pai, Bairton, por terem tido paciência comigo e serem a minha fonte de inspiração diária de dedicação e persistência. Dedico também a toda a minha família que sempre foram a minha base de valores e de criação de personalidade.

AGRADECIMENTOS

Antes de quaisquer outros, eu agradeço em primeiro lugar aos meus pais que me presentearam com a dádiva da vida. Minha carinhosa mãe Tereza, que sempre se preocupou e me aconselhou em minhas indecisões e incertezas estando sempre disposta a tudo para fazer seu único filho feliz. Agradeço também ao meu pai, Bairton, que sempre esteve presente, me apoiando em todas as dificuldades, sendo meu suporte e fonte de inspiração.

Agradeço às minhas tias Carmem e Gilda que foram peças essenciais na formação do meu caráter. Não posso deixar de citar os primos que tenho como irmãos: Andréia, Carla, Duda, José, Luana, Marcelo, Marcelinho e Onildo.

Deixo também os meus mais sinceros agradecimentos a todos os meus irmãos: Amelinha, Edgard, Ednardo, João, Luciano, Marina, e todos os meus sobrinhos que para sempre vão me dar muitas das melhores lembranças que eu tenho da minha infância e juventude.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Muñoz que me apoiou, orientou e ensinou com toda a paciência dando todo o suporte para que eu fosse capaz de desenvolver este trabalho.

Como representante de todos os técnicos da instituição agradeço ao Técnico Jackson Paz que forneceu todo o suporte para que este trabalho chegasse ao seu resultado final. Agradeço também à Celso Galeno, grande amigo que teve um papel fundamental ajudando nos experimentos, análises e aquisição de conhecimentos do trabalho.

Agradeço ao meu orientador de estágio Dr. Alexandre Cardoso pela minha primeira experiência profissional e a grande oportunidade de aprendizado.

Dizem que os amigos são a família que escolhemos, não posso deixar de agradecê-los. Meus amigos sempre estiveram dispostos a me apoiar em todos os momentos que eu precisei e sempre entenderam os momentos que eu tive que me afastar. Obrigado pelo apoio e torcida, sem vocês eu não teria chegado até aqui. Meus companheiros de FGA: Allan Saliba, Ana Ávila, Amanda Leite, Ana Paula, Bruno Doberstein, Bruno de Miranda, Daniel Auler, Daniel Juswiak, Danilo Tosta, Edson Thiago, Eduardo Cotta, Eduardo Xavier, Edward Douglas, Fellype Levi, Igor de Oliveira, Leandro Vasconcelos, Luciano de Paula, Mairon Cruvinel, Mateus Ofredi, Matheus Dutra, Raifran Lima, Romenigue Igor, Raphael Casari e Vinícius Siqueira. Meus eternos amigos de colégio: André Watanabe, Bárbara Maria, Bruno Lopes, Diego Alexander, Francisco Edson, Gabriel Damasceno, Gabriela Azevedo, Jéssica Leyko, João Félix, Jivago Stockler, Lucas Arantes, Rodrigo Fortunato e Yann Santos.

Agradeço também a todos os meus queridos amigos de intercâmbio que me presentearam com uma jornada alegre, emocionante e inesquecível. Nós fomos capazes de criar uma família sem fronteiras, obrigado: Ana Carla, Clarissa Brandão, Flora Lyn, Elaise Gabriel, Felipe Quintiães, Ítalo Dombrowski, Jorge Maciel, Matheus Araújo, Matheus Faiete, Mayara Souza, Rachel Dodds, Roger Kober, William Stewart e Zaheer Maredia.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível”.

Charles Chaplin

RESUMO

Considerando a necessidade crescente do mundo no desenvolvimento de novas tecnologias para produção de energia limpa, novos materiais são pesquisados para suprir estas necessidades. Este é o caso de materiais condutores de íons oxigênio baseados em céria dopada, que atualmente são muito atraentes por oferecer elevada condutividade iônica ($10^{-2} \sigma/\text{cm}^{-1}$) a temperaturas consideradas intermediárias (~ 600 °C). Esta característica torna os materiais baseados em céria dopada promissores para aplicações em células combustíveis de óxido sólido (SOFCs). Este trabalho de conclusão de curso tem por objetivo principal desenvolver eletrólitos sólidos cerâmicos para aplicações em células combustíveis. São propostas duas estequiometrias: $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.18}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_2$ a fim de estudar a influência da mono e dupla dopagem na condutividade elétrica da céria. Os materiais de partida foram nitratos hexaidratados com pureza de 99,95%. Como métodos de síntese para obtenção do material cerâmico foram escolhidos o método dos precursores poliméricos (Pechini) e a precipitação controlada, pois estes métodos garantem homogeneidade química, obtenção de pós com tamanho de partícula da ordem dos nanômetros e principalmente, reprodutibilidade do processo. A caracterização dos óxidos sintetizados revelou a formação de solução sólida substitucional na céria, pois na difração de raios X não foi identificada a formação de segundas fases. Corpos de prova foram conformados via prensagem uniaxial a frio (249 MPa) e posteriormente sinterizados à temperatura de 1500 °C por duas horas. Após caracterização dos compactados foi constatada a maior densidade aparente, 91%, na amostra de $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.18}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_2$ obtida pelo método Pechini. A amostra $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$, obtida pelo mesmo método, obteve uma densidade aparente de 87%. A espectroscopia de impedância revelou que a condutividade iônica destas amostras na temperatura de 600 °C foi de $1.5 \times 10^{-2} \sigma/\text{cm}^{-1}$ e de $0.4 \times 10^{-2} \sigma/\text{cm}^{-1}$ respectivamente. Estes resultados sugerem que a incorporação de um segundo dopante influencia de forma benéfica a sinterabilidade e a condutividade da céria.

Palavras-chave: Célula Combustível. Céria duplamente dopada. Sintetização de Óxidos.

ABSTRACT

Considering the growing necessity in the world for developing new clean energy technologies, research is done to create new materials that can supply the demand for those necessities. That is the case of the new materials used as oxygen ions conductors based in doped ceria. Nowadays they are attractive since they offer high ionic conductivity ($10^{-2} \sigma/\text{cm}^{-1}$) in temperature considered intermediaries ($\sim 600^\circ\text{C}$). This characteristic makes those materials based in doped ceria, a candidate for application in solid oxide fuels cells (SOFCs). The goal of this final project is develop solid ceramics electrolytes to be applied in fuel cells. Two stoichiometries are proposed in order to study the influence of the mono and double doping in the electrical conductivity of the ceria: $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.18}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_2$. The materials of the first were hexahydrate nitrates with a purity of 99.95%. As far as synthesis methods to obtain the ceramic materials, the Pechini method and the controlled precipitation method were chosen. This is because those methods allow for chemical homogeneity, powders with grain sizes in nanometer orders and mainly, the capacity to reproduce the work. The characterization of the synthesized oxides revealed the formation of a substitutional solid solution in the ceria, because the XRD was not identified any second phase formations. Samples were conformed by cold uniaxial pressing (187 MPa) and after that sintered at 1500°C for two hours. After the characterization of the compacted samples, a higher bulk density was found (91%) in the $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.18}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_2$ sample synthesized by Pechini's method. The sample $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ obtained by the same method, had a bulk density of 87%. The impedance spectroscopy revealed that the ionic conductivity of those samples at 600°C were $1.5 \times 10^{-2} \sigma/\text{cm}^{-1}$ e de $0.4 \times 10^{-2} \sigma/\text{cm}^{-1}$ respectively. These results suggest that the incorporation of a second dopant will positively influence the sinterability and the ceria's conductivity, which may be potentially beneficial technology in the field of clean energy.

Keywords: Fuel Cells. Doped Cerium. Synthesising Oxides.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	PROBLEMÁTICA E CONTEXTUALIZAÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	OBJETIVO GERAL	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	ESTRUTURA CRISTALINA	5
3.2	CONDUTIVIDADE IÔNICA DOS ELETRÓLITOS SOFC's	6
3.3	FUNDAMENTOS DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL	6
3.4	TIPOS DE CÉLULAS	8
3.4.1	CÉLULAS COMBUSTÍVEIS DE ÓXIDOS SÓLIDOS (SOFC'S)	10
3.5	CONDUTIVIDADE IÔNICA DO ÓXIDO DE CÉRIO	11
3.6	SÍNTESE DOS ÓXIDOS DOPADOS DE CÉRIA	12
3.6.1	MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO CONTROLADA	12
3.6.2	MÉTODO PECHINI	13
3.7	SINTERIZAÇÃO	14
3.8	MOAGEM	15
3.9	COMPACTAÇÃO DE PÓS	15
3.10	CURVAS DE TITULAÇÃO E DE VOLUME DE EQUIVALÊNCIA	15
3.11	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS NA FORMA DE PÓ	16
3.11.1	DIFRAÇÃO DE RAIO-X	16
3.11.2	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRIA	18
3.12	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS NA FORMA DE COMPACTADOS	18
3.12.1	DENSIDADE APARENTE	18
3.12.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	18
3.12.3	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	19
4	MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1	FLUXOGRAMA	23
4.2	MATERIAIS UTILIZADOS	24
4.3	SINTETIZAÇÃO E TITULAÇÃO DOS ÓXIDOS	24
4.3.1	MÉTODO DA PRECIPITAÇÃO CONTROLADA	24
4.3.2	MÉTODO PECHINI	26
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIO-X	27
4.5	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA	28
4.6	MOAGEM	28
4.7	COMPACTAÇÃO	29
4.8	SINTERIZAÇÃO	30
4.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	31
4.10	TAMANHO DE GRÃO	31
4.11	DENSIDADE APARENTE	32
4.12	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
5.1	RESULTADOS DA SÍNTESE VIA PRECIPITAÇÃO CONTROLADA	34
5.1.1	CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA E VOLUME EQUIVALENTE ENCONTRADOS	34
5.1.2	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA REALIZADAS (ATD/TG)	36
5.1.3	DIFRAÇÃO DE RAIO-X	48
5.2	RESULTADOS DA SÍNTESE VIA MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS (PECHINI)	40
5.2.1	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA REALIZADAS (ATD/TG)	40
5.2.2	DIFRAÇÃO DE RAIO-X	42
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA COMPACTADOS E SINTERIZADOS OBTIDOS PELOS DOIS PROCESSOS DE SÍNTESE	43
5.3.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	43
5.3.2	DENSIDADE E TAMANHO DE GRÃO	48
5.3.3	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	50
5.3.3.1	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS ESPECTROS OBTIDOS NO TRABALHO	50
5.3.3.2	CÁLCULO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E ENERGIA DE ATIVAÇÃO	53
6	CONCLUSÕES	60
7	SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS	61
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 3.1	Estrutura cristalina do óxido de cério.....	5
FIGURA 3.2	Fluxo iônico em um óxido cerâmico.....	5
FIGURA 3.3	Esquema de funcionamento da célula a combustível.....	7
FIGURA 3.4	Representação esquemática das reações que ocorrem em uma célula.....	8
FIGURA 3.5	Esquema de materiais e reações que ocorrem em uma célula SOFC.....	10
FIGURA 3.6	Esquema de experimento de difração de raio-x.....	17
FIGURA 3.7	Exemplo do óxido de cério CeO_2 puro encontrado em literatura.....	17
FIGURA 3.8	Diagrama de Nyquits para um material mostrando as diferentes.....	20
FIGURA 3.9	Espectro típico de impedância para uma cerâmica elétrica.....	20
FIGURA 4.1	Fluxograma do Trabalho.....	23
FIGURA 4.2	Realização de precipitação controlada das amostras com o material precipitado exemplificado em vermelho (flocos de neve).....	25
FIGURA 4.3	Material Precipitado em Processo de Secagem.....	25
FIGURA 4.4	Resina Polimérica do Método Pechini de Síntese.....	26
FIGURA 4.5	Difração de Raios-x do óxido de céria puro.....	27
FIGURA 4.6	Moagem de atrição. Em (a) equipamento montado e em (b) peças separadas.....	29
FIGURA 4.7	Matriz de compactação. Em (a) matriz desmontada, em (b) matriz montada e em (c) exemplo de corpo de prova.....	30
FIGURA 4.8	Curva de Sinterização.....	31
FIGURA 4.9	Equipamento Solartron 1260 utilizado na espectroscopia de impedância.....	33
FIGURA 5.1	Curva de Titulação e Volume Equivalente para o $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$	35
FIGURA 5.2	Curvas de degradação térmica e fluxo de calor do $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$	37
FIGURA 5.3	Curvas de degradação térmica e fluxo de calor do $Ce_{0,8}Gd_{0,2}Sm_{0,02}O_2$	38
FIGURA 5.4	Exemplo de difratogrametria de raio-x com impurezas do $Ce_{0,8}Gd_{0,18}Sm_{0,02}O_2$	39
FIGURA 5.5	Curva da Difratogrametria onde encontra-se $Ce_{0,8}Gd_{0,18}Sm_{0,02}O_2$ por Precipitação Controlada, com tratamento térmico realizado à 500°C.....	40
FIGURA 5.6	Curvas de degradação térmica e fluxo de calor do $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$ por Pechini.....	41
FIGURA 5.7	Curva da Difratogrametria onde encontra-se $Ce_{0,8}Gd_{0,18}Sm_{0,02}O_2$ por Pechini.....	42
FIGURA 5.8	Corpos de prova com visualizações aumentadas em 500x.....	43
FIGURA 5.9	Corpos de prova com visualizações aumentadas em 5000x.....	45
FIGURA 5.10	Corpos de prova com visualizações aumentadas em 20000x.....	46
FIGURA 5.11	Análise de dispersão dos elementos nos corpos de prova com visualizações aumentadas em 20000x.....	47
FIGURA 5.12	Pó de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$ sem moagem aumentadas em 3000x.....	49
FIGURA 5.13	Espectros das amostras de precipitação fracionada à 310°C e 335°C, onde estão por precipitação fracionada (a) $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$ e (b) $Ce_{0,8}Gd_{0,18}Sm_{0,02}O_2$; por Pechini (c) $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$ e (d) $Ce_{0,8}Gd_{0,18}Sm_{0,02}O_2$	51
FIGURA 5.14	Espectros das amostras à 385°C.....	53
FIGURA 5.15	Condutividade elétrica total das amostras estudadas.....	54
FIGURA 5.16	Gráfico de Arrhenius da condutividade do grão das amostras.....	56
FIGURA 5.17	Gráfico de Arrhenius da condutividade do contorno de grão das amostras.....	56
FIGURA 5.18	Gráfico de Arrhenius da condutividade total das amostras.....	57

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1	Composição e denominação das amostras estudadas.....	24
TABELA 5.1	Comparação de curvas de titulação.....	36
TABELA 5.2	Valores de densidade de Arquimedes com porcentagem da teórica e tamanho médio do grão	48
TABELA 5.3	Condutividades do grão, contorno de grão e total nas temperatura de 260°C, 385°C e 600°C	55
TABELA 5.4	Valores de energia de ativação para o grão, contorno de grão e total das amostras estudadas analisadas através do gráfico de Arrhenius.....	58
TABELA 5.5	Comparação de valores de condutividade conseguidas à 600°C	59

LISTA DE SIGLAS

IEA	Internacional Energy Agency
YSZ	Zircônia Estabilizada com Ítrio
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difratogrametria de Raios-x
PEMFC	Células Combustíveis com Membrana Trocadora Trocadoras De Prótons
PAFC	Células Combustíveis De Ácido Fosfórico
MCFC	Células Combustíveis de Carbonato Derretido
DMFC	Células de Metanol Direto
CeGd PF	$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ por Precipitação Fracionada
CeGdSm PF	$Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$ por Precipitação Fracionada
CeGd Pch	$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ por Pechini
CeGdSm Pch	$Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$ por Pechini

LISTA DE SIMBOLOS

Å	Ångström
CO ₃ ²⁻	Íons de carbonato
e ⁻	Elétron
VO ^{••}	Notação de Kröger e Vink
Ms	Massa seca
Mu	Massa Úmida
Mi	Massa Imersa
Dc	Densidade do Corpo
Z	Impedância
R	Elemento Resistivo
C	Elemento Capacitivo
τ	Tempo de relaxação
Ω	Resistência
S	Condutividade
K	Temperatura em Kelvin
σ	Condutividade
S	Condutividade em Siemens
°C	Temperatura em Graus Celsius
O ²⁻	Íon Oxigênio
Ce ⁴⁺	Íon de Céria
O ₂	Gás Oxigênio
OH ⁻	Hidroxila
H ₂	Gás Hidrogênio
cm	Centímetros
nm	Nanômetros
μm	Micrometros
NH ₄ OH	Hidróxido de Amônio
C ₂ H ₆ O	Etanol
HNO ₃	Ácido Nítrico
pH	Potencial Hidrogenionico
ω	Frequência Angular

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 PROBLEMÁTICA E CONTEXTUALIZAÇÃO

A busca por novas fontes renováveis vem sendo realizada ao redor do mundo e também no Brasil. Exemplos de desenvolvimento técnico e comercial podem ser vistos desde 1994 quando o estudo feito pela *IEA (International Energy Agency)* listou fontes possíveis de energia renovável: Biomassa (Rejeitos agrícolas, álcool), Geotérmica (magma), hidroelétrica, oceânica (mares), Solar, Eólica e de células combustíveis (GOLDEMBERG, 1998).

O Brasil é um país famoso por tentar priorizar matrizes renováveis. Uma das fontes importantes de produção energética é a célula combustível. Ela pode ser usada como um dos nós da malha de soluções para a demanda energética dos dias atuais.

Considerando a problemática supracitada este trabalho irá estudar e analisar quatro diferentes amostras a serem usadas como eletrólitos sólidos em células combustíveis que são: céria dopada com gadolínio ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$) e céria dopada com gadolínio codopada com samária ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,18}\text{Sm}_{0,02}\text{O}_2$) sintetizadas pelo método Pechini e outra mistura contendo os mesmos elementos utilizando o método de precipitação fracionada. Estes sistemas foram escolhidos por serem os mais estudados atualmente (ARAKAKI, 2010), (VILLAS-BOAS, 2013), (FERREIRA, 2011) e (GODINHO, 2007). Cabe ressaltar que os estudos sobre célula combustível na Faculdade do Gama ainda são muito pouco explorados, garantindo uma boa oportunidade de aprofundamento e destaque na área para a faculdade.

A escolha do estudo das células combustíveis de óxido sólido (SOFC's) de céria dopada foi feita por este tipo de célula conseguir funcionar a temperaturas intermediárias ($\sim 600^\circ\text{C}$) fáceis de serem obtidas, ao contrário das células tradicionais baseadas em zircônia, que operam em temperaturas próximas de 1000°C . Outra grande vantagem é que as reações acontecem rapidamente para produção de eletricidade. Sua desvantagem encontra-se na dificuldade de produção do material e ainda ser uma tecnologia muito dependente de pesquisa.

As características a serem avaliadas serão feitas em materiais que passaram por combinações de método de síntese (Pechini e precipitação fracionada)

e de dopantes (gadólíno e samário). Estas combinações ofereceram então quatro diferentes amostras para caracterização. O resultado conseguido através das análises realizadas trará como conclusão qual das combinações irá oferecer a melhor condutividade e em consequência a melhor escolha entre às quatro células estudadas.

CAPÍTULO 2

Objetivos

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar pós de céria dopada com gadolínia ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$) e de céria dopada com gadolínia co-dopada com samária ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,18}\text{Sm}_{0,02}\text{O}_2$), utilizando como métodos de síntese a precipitação controlada e o método dos precursores polim[éricos (Pechini) para aplicação em eletrólitos sólidos aplicáveis a células combustíveis que permitam condutividade elétrica da ordem $10^{-2} \sigma/\text{cm}^{-1}$ em temperaturas intermediárias ($\sim 600^\circ\text{C}$).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar as curvas de titulação e volume equivalente a fim de identificar os pontos de equivalência ou de mudança de pH e assim compreender o comportamento da precipitação de óxidos .

Identificar através da difração de raio-X as fases cristalinas presentes nos pós sintetizados.

Identificar através da calorimetria diferencial de varredura e a termogravimetria o comportamento do pó sintetizado ao ser exposto a variações térmicas e observar a eliminação de compostos voláteis ao ser exposto ao teste.

Obter via prensagem uniaxial a frio corpos de prova com densidade superior aos 90% da densidade teórica.

Identificar qual das amostras em estudo apresenta melhor comportamento elétrico usando para isso a espectroscopia de impedância.

CAPÍTULO 3

Revisão Bibliográfica

3.1 ESTRUTURA CRISTALINA

Os compostos químicos denominados óxidos são conformados pela ligação de um ou mais elementos com o oxigênio. O oxigênio é o elemento mais abundante sobre a superfície da terra. O comportamento físico e químico dos óxidos pode ser entendido através do conhecimento da química cristalina dos materiais (RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2013). Os óxidos podem se cristalinizar e formar estruturas que devem ser consideradas para análise de síntese do material. Para se conhecer a estrutura dos óxidos, normalmente é utilizada as técnicas de difração de raio-x, elétrons ou neutrões (RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2013).

O óxido de cério, ou céria, possui estrutura cristalina do tipo fluorita (não muda desde a temperatura ambiente até sua temperatura de fusão) (VILLAS-BÔAS, 2013). A céria é conhecida por ser facilmente reduzida e dissolvida em outros óxidos sem que ocorra mudança de fase, principalmente a altas temperaturas. As estruturas da fluorita são estruturas cúbicas nas quais os parâmetros de rede estão diretamente relacionados com a composição química de acordo com a lei de Vegard – é a lei que rege a variação do tamanho de uma célula com o teor do dopante, ou seja, obedece uma relação linear (REY, 2002). Os cátions de Ce^{4+} formam uma rede cristalina cúbica de face centrada com os íons O^{2-} que ocupam os sítios tetraedrais. Neste tipo de rede os cátions são maiores que os ânions e o número de coordenação do cátion é 8 e o ânion é 4 (VILLAS-BÔAS, 2013). A figura 3.1 mostra a estrutura do óxido de cério, onde as esferas maiores e escuras representam o óxido de cério e as esferas menores e claras representam o íon oxigênio.

O tamanho dos íons de Ce^{4+} ($\sim 0,97 \text{ \AA}$) é suficiente para que seja formada uma estrutura tipo fluorita estável, de maneira que o óxido puro não é um bom condutor iônico, pois não possui vacâncias de oxigênio suficientes para tal finalidade. As vacâncias de oxigênio (O_2) necessárias para o processo de condução são criadas depois da adição do dopante, e estas são formadas preferencialmente próximas a íon Ce^{4+} .

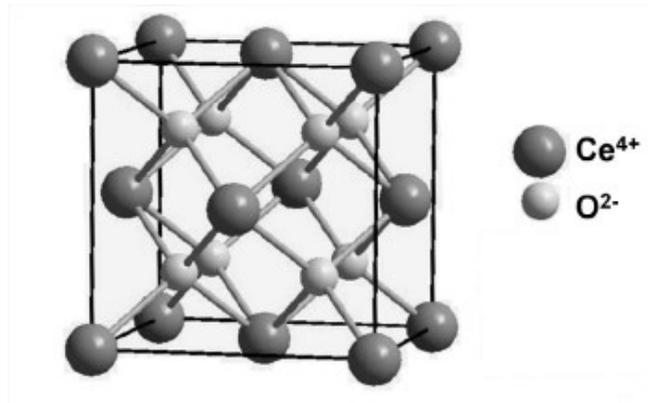


Figura 3.1 – Estrutura cristalina do óxido de cério

Fonte – FERREIRA, 2012

Os óxidos cerâmicos têm sua condutividade iônica aumentada ao ser introduzidos os dopantes que geram defeitos na estrutura cristalina, nas já citadas vacâncias de oxigênio. Para que seja gerada a vacância, os dopantes devem ser elementos de menor valência que o cátion original. Este defeito estrutural deve criar espaços para que haja condução iônica (GODINHO, 2007) como ilustrado na figura 3.2. A condutividade iônica das soluções sólidas à base de céria é gerada pelas vacâncias de oxigênio que são criadas principalmente pela dopagem dos íons de menos valência, logo pode-se esperar um aumento de dopantes até que o limite de solubilidade seja atingido até o aumento da condutividade iônica. Uma outra explicação para a codopagem da da céria seria a expansão da rede cristalina (FERREIRA, 2012) que ofereceria maiores espaços para as vacâncias ocorrerem e conseqüentemente maior fluxo de condução iônica.

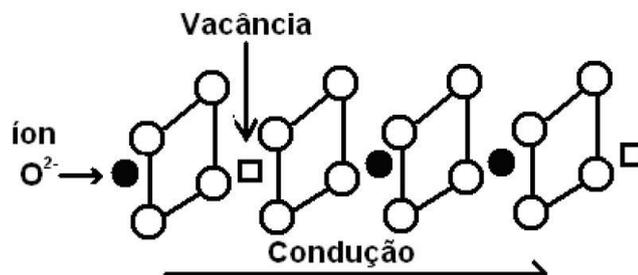


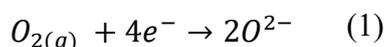
Figura 3.2 – Fluxo iônico em um óxido cerâmico

Fonte – GODINHO, 2007

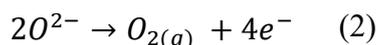
Os íons de gadolínio e samário (com raios iônicos dos cátion iguais a 1,053 Å e 1,079 Å, respectivamente) proporcionam os maiores valores de condutividade iônica. Os óxidos formados por estes elementos de terras raras são altamente solúveis na céria, tendo a solubilidade superior a 40% (ARAKAKI, 2010).

3.2 CONDUTIVIDADE IÔNICA DOS ELETRÓLITOS SOFC's

A condutividade iônica é resultante do movimento dos íons que é descrito através de seus saltos que são dependentes da concentração e da mobilidade dos portadores dos mesmos (VILLAS-BÔAS, 2013). O mecanismo de condução dos íons no eletrodo sólido é visto quando há a dissociação das moléculas de oxigênio no cátodo da célula de acordo com a equação abaixo:



Onde em (1) representa a dissociação das moléculas (no cátodo) e:



O processo da condução é dependente do fluxo de corrente que passa através do eletrólito (ASSIS e HERNANDES, 1999). O modo como esses eletrólitos fluem através do sólido pode ser entendido como um modelo onde o transporte dos íons é influenciado pelas interações coulombianas repulsivas (repulsão de duas partículas que possuem cargas elétricas idênticas) que promovem o fluxo dos íons. Portanto, a difusão e condutividade elétrica estão relacionadas, onde a difusão do íon corre através da rede de íons presente no material.

3.3 FUNDAMENTOS DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química proveniente de uma corrente elétrica e de calor a partir do hidrogênio como um combustível limpo e do oxigênio como agente oxidante tendo como subproduto o vapor de água (MENCH, 2008).

O processo consiste na entrada de hidrogênio no anodo, que é o eletrodo negativo, e de oxigênio no catodo, representa o eletrodo positivo. As reações presentes no sistema ocorrem de forma contínua e movimentam os elétrons através do eletrólito. O funcionamento deste equipamento pode ser assemelhado ao comportamento de uma bateria, tendo como principal diferença apenas que na bateria

a energia é armazenada nela mesma e que ela irá parar de produzir corrente no momento que os reagentes forem totalmente consumidos. Na célula a combustível ocorre a conversão de energia proveniente do combustível e do oxidante que são alimentados por fontes externas e que produz energia à medida que é alimentado. A figura 3.3 representa o esquema de funcionamento da célula a combustível (ARAKAKI, 2010).

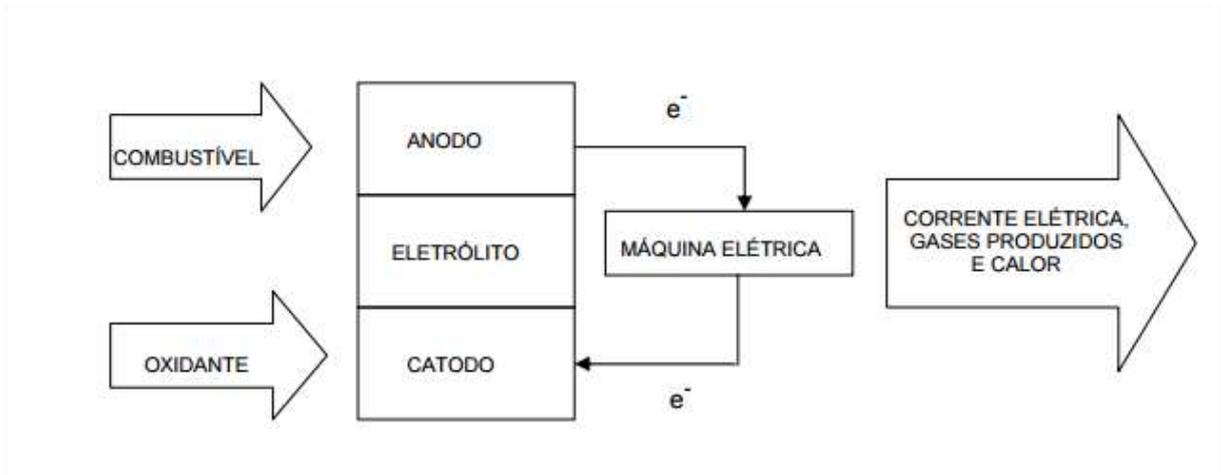
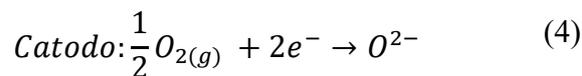
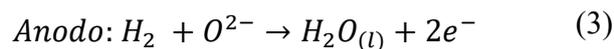


Figura 3.3 – Esquema de funcionamento da célula a combustível

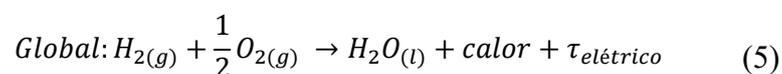
Fonte – ARAKAKI, 2010

As principais equações que regem o funcionamento de uma célula a combustível são as equações parciais:



Onde (3) representa a oxidação e (4) representa a redução.

A soma destas duas reações resulta em uma equação global da operação de uma célula a combustível:



Em que (5) mostra o combustível (H_2) e o agente oxidante (O_2) como reagentes e os produtos tornam-se: H_2O , calor e eletricidade.

Abaixo – figura 3.4 – é mostrado uma representação esquemática das reações que ocorrem em uma célula combustível, onde o eletrólito é condutor de íons oxigênio.

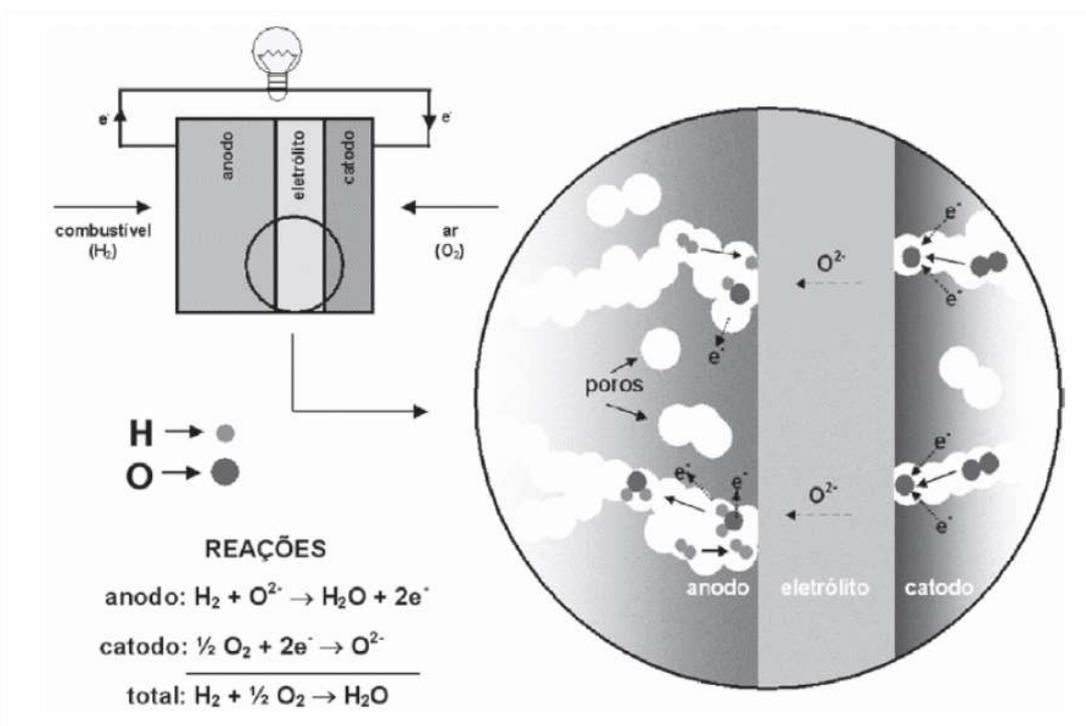


Figura 3.4 – Representação esquemática das reações que ocorrem em uma célula combustível

Fonte – FERREIRA, 2012

3.4 TIPOS DE CÉLULAS

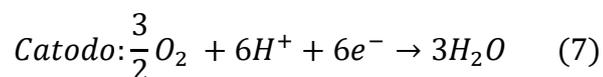
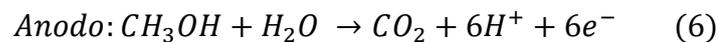
As células combustíveis são classificadas em seis diferentes tipos de células e suas classificações são de acordo com os eletrólitos dos sistemas (MENCH, 2008). Os tipos de células são: células combustíveis com membrana trocadora de prótons, células combustível de ácido fosfórico, células combustível de carbonato derretido, células combustível de metanol direto, células combustível alcalinas e as células combustível de óxido sólido. A única célula que não é classificada quanto ao eletrólito é a de metanol direto que é classificada quanto ao combustível utilizado. Cada uma das células é apresentada abaixo.

As células com membrana trocadora trocadoras de prótons (PEMFC) utilizam um polímero de filme fino e permeável para funcionar, são utilizadas em sistemas móveis e apresentam um rendimento de cerca de 40-50% (ARAKAKI, 2010).

Já nas células combustíveis de ácido fosfórico (PAFC) os íons de hidrogênio atravessam o eletrólito no sentido anodo-catodo. Os elétrons gerados no anodo são transportados por um circuito externo ao sistema da célula que gera potência elétrica retornando ao catodo. Seu rendimento é de cerca de 40-50%.

As células combustíveis de carbonato derretido (MCFC) operam a temperaturas próximas a 650°C para que o eletrólito, que conduz íons de carbonato (CO_3^{2-}) do catodo para o anodo possa passar pelo processo de fundição. Sua eficiência é de certa de 60%.

As células de metanol direto (DMFC) têm um comportamento semelhante às PEMFC's, mas utilizam metanol como combustível. São utilizado geramente catalisadores de platina no catodo e de platina/rudênio no anodo. Suas equações são dadas por:



As células combustíveis alcalinas (AFC) operam com hidrogênio e oxigênio comprimidos. Elas utilizam como eletrólito uma solução aquosa de hidróxido de potássio. Nestas células as hidroxilas iônicas (OH^-) vão do catodo para o anodo dentro do eletrolito. No anodo o H_2 reage com o OH^- para produzir água e retirar elétrons. Os elétrons produzidos no anodo alimentam o circuito externo que retorna para o catodo. Possuem um rendimento de 70%.

3.4.1 CÉLULAS COMBUSTÍVEIS DE ÓXIDOS SÓLIDOS (SOFC'S)

As células estudadas neste trabalho são as do tipo SOFC's. Este tipo de célula tem a vantagem de possuir um melhor gerenciamento de seu eletrólito e não necessita do uso de metais nobres como catalisadores. Elas são baseadas em eletrólitos de óxidos sólidos. Possuindo inclusive valores de eficiência de conversão altas e uma elevada capacidade de geração de eletricidade e de calor. Devido a alta temperatura, a operação favorece a cinética das reações eletrolíticas, que fazem com que ocorra a reforma do combustível no próprio corpo da célula. Sua principal aplicação é como célula combustível estacionária (LINARDI et al, 2001).

Seu grande problema, porém, está ligado também às altas temperaturas de operação. Ela acarreta na demanda de tecnologias muito caras e limitadas (passíveis de corrosão e fadiga de componentes) (BEHLING, 2012). Os MCFC's e principalmente os SOFC's (tipo de célula interessada para este trabalho) representam as células de funcionamento à altas temperaturas. As temperaturas normais de funcionamento de células SOFC's são por volta de 800°C.

As primeiras SOFC's utilizavam zircônia estabilizada com ítrio (YSZ). O óxido utilizado para estabilização da zircônia para fins de produção de eletrólitos de células combustíveis é o óxido de ítrio (Y_2O_3) que confere ao material cerâmico criado um aumento considerável nas propriedades elétricas e mecânicas quando comparados à zircônia pura (MUÑOZ, 2013). A figura 3.5 abaixo mostra o esquema de materiais e reações que ocorrem em uma célula SOFC.

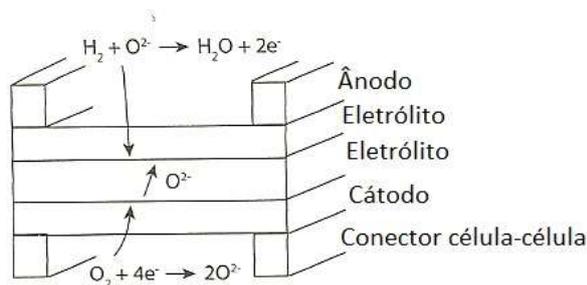


Figura 3.5 – Esquema de materiais e reações que ocorrem em uma célula SOFC

Fonte – Fuel Cell Engines (Adaptado)

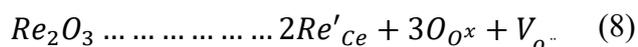
Com os avanços de tecnologia crescentes e a busca por uma melhor otimização dos processos há estudos que conseguem funcionamento de células SOFC's a 500°C (MENCH, 2008). O eletrólito estudado neste trabalho visa utilizar

céria dopada. A céria permite o funcionamento da célula a cerca de 600°C sem que haja perda de condutibilidade elétrica e propriedades mecânicas (GODINHO, 2007).

3.5 CONDUTIVIDADE IÔNICA DO ÓXIDO DE CÉRIO

Os eletrólitos baseados em céria são os eletrólitos óxidos que apresentam uma das maiores condutividades elétricas nas células combustíveis de óxido sólido (SOFC's) – 0,105 S/cm à ~800 °C (VILLAS-BÔAS, 2013) comparados com 0,058 S/cm da célula de zircônia estabilizada com samária à ~800°C (FLORIO et al, 2004), sendo esta uma das grandes vantagens quando comparados com outros tipos de eletrólitos.

A céria pura, mesmo que apresentando a estrutura tipo fluorita à temperatura ambiente, não é boa condutora de íons, impossibilitando seu uso como eletrólito sólido (GODINHO, 2007). Porém, um fenômeno interessante ocorre na sua estrutura cristalina ao substituir parcialmente íons Ce^{4+} por íons de terras raras trivalentes (R^{3+}) ou terras alcalinas (R^{2+}). São produzidos vazios de oxigênio de forma espontânea, preservando a neutralidade elétrica do composto, aumentando substancialmente a sua condutibilidade iônica, tornando-os eletrólitos baseados em céria comparáveis com os eletrólitos baseados em zircônia, eletricamente falando (DIAS, 2013). As reações que descrevem a formação destes defeitos cristalinos são expostas a seguir, e indicam como íons de terras raras tetravalentes utilizadas como aditivo, substituem o íon Ce^{4+} favorecendo a formação de vazios de oxigênio. Esta notação foi proposta por Kröger e Vink para descrição de defeitos pontiformes.



A ideia de se dopar a céria com gadolínio ou samário seria para estudar os possíveis efeitos destes aditivos nas propriedades elétricas no composto. A céria dopada com óxidos de terras raras recebe muita atenção por se tornarem materiais com alta condutividade iônica. A desvantagem do uso da céria em relação a outros tipos de eletrólitos é a pouca resistência mecânica deste material (VILLAS-BÔAS, 2013).

Uma outra característica vantajosa para o uso do óxido de cério neste trabalho é que ele é capaz de tolerar a dissolução de outros óxidos, sem que haja mudança de fase. Já a condutividade elétrica da céria pode ser explicada devido a presença de defeitos eletrônicos localizados em posições da Céria. As propriedades

elétricas da céria dopada podem ser, então, influenciadas pelo tipo de dopante utilizado (VILLAS-BÔAS, 2013). Os tipos utilizados nesse trabalho foram: Gadolínia (Gd_2O_2) e Samária (Sm_2O_3).

Neste panorama, os materiais à base de céria dopada têm sido considerados como os mais eficientes e promissores eletrodos para aplicações em SOFC's (FERREIRA, 2012). O principal motivo é apresentarem condutividade iônica em temperaturas menores e menos custosas de serem obtidas.

3.6 SÍNTESE DOS ÓXIDOS DOPADOS DE CÉRIA

Os aspectos à serem levados em consideração para que a síntese dos materiais seja realizada de maneira eficiente são: busca por informações na tabela periódica, e identificação dos tipos de ligações químicas que podem acontecer, que no caso dos óxidos, serão geralmente ligações iônicas e covalentes (ATKINS & JONES, 2012).

Alguns dos métodos de síntese empregados para a obtenção de óxidos são: precipitação fracionada, sol-gel e precursor polimétrico (Pechini) (RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2013). Neste trabalho a sintetização foi realizada pelo método de precipitação fracionada e pelo método de Pechini.

3.6.1 MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO CONTROLADA

Este é um método químico de síntese em fase líquida onde as características dos pós obtidos são controladas pelo processo de nucleação, de crescimento e de endurecimento dos óxidos. Este método de síntese é usado com frequência por permitir a obtenção de nanopartículas com tamanho, forma e composição definida (YOSHIMURA ET AL., 2007). A precipitação pode ser definida como sendo uma rápida cristalização que é dada pela baixa solubilidade dos compostos que favorecem sua saturação e conseqüentemente a precipitação (RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2013).

Uma maior velocidade de saturação favorece a nucleação primária. Esta nucleação primária consiste nas superfícies sólidas do cristalizador transmitirem quantidade de movimento às moléculas e conseqüentemente a transferência de massa que vai se acumulando, nucleando e formando cristais. Outra característica da formação do precipitado é a das partículas serem suficientemente pequenas, ou seja,

apresentarem maior quantidade de cristais produzidos na precipitação que ajudam no enrijecimento, na aglomeração do precipitado e na floculação. Um aspecto fundamental da realização de um processo de precipitação é garantir o conhecimento de todo o processo para que a reprodução do processo realizado possa ser refeito e que se possa ser obtido um material com as mesmas características (RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2013).

Na síntese por precipitação, inicialmente é preparada uma solução que contém os cátions de interesse na proporção desejada, a qual é adicionada um agente precipitante ou é submetida a mudanças de temperatura ou pressão para que seja diminuída a solubilidade e seja propiciada a precipitação do óxido desejado que ocorre através da nucleação e crescimento das partículas. A velocidade de adição dos reagentes e a temperatura de reação devem ser controladas para que o processo seja reprodutível com pós sem impurezas e com alta reatividade (ARAKAKI, 2010) e no caso deste trabalho com a melhor condutividade eletrônica possível.

Esta sinetização permite a obtenção de precipitados nanoparticulados cristalinos, parcialmente cristalinos ou amorfos (MUÑOZ, 2013).

3.6.2 MÉTODO DE PECHINI

O método Pechini é também conhecido como o método dos precursores poliméricos. Este método consiste em utilizar a capacidade que alguns ácidos orgânicos possuem de formar quelatos ácidos através da mistura de cátions com o ácido orgânico (ácido carboxílico) (LIMA, 2014).

Os ácidos carboxílicos acabam se transformando em um composto químico formado por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes a uma estrutura heterocíclica (quelato) ficando então sujeitos a uma poliesterificação com um poliácido (etilenofílico) ao ser aquecido. A reação de poliesterificação criada no aquecimento acaba por criar um polímero que contém os cátions quelados que pode ser então calcinado para obtenção da nanocerâmica desejada (VENCESLAU, 2012).

A mistura para o método Pechini consiste em usar o nitrato precursor misturado em uma solução de ácido cítrico e de etileno glicol, que é então misturado em uma solução de ácido nítrico e aquecido para que então seja criada a resina. O material é então posto ao forno para que a resina polimérica seja degradada restando apenas o material cerâmico almejado (HERNANDEZ e KHARISOV, 2012).

A principal vantagem deste método é a possibilidade de sintetização de uma cerâmica de boa homogeneidade e um bom controle estequiométrico. As temperaturas requeridas para decomposição do material polimérico orgânico são relativamente baixas permitindo um processo de fabricação viável (DUTRA, 2007).

3.7 SINTERIZAÇÃO

A sinterização pode ser entendida como um tratamento térmico que consiste em ligar partículas de uma estrutura sólida em escala atômica (BRUNATTO, 2000). A união resulta em redução de porosidade e coalescência das partículas, garantindo uma maior resistência mecânica e redução de volume do material (MARCHI, 1999).

O que é almejado no processo de sinterização é a redução da energia superficial da cerâmica, que é consumida no tratamento. Esta energia superficial é inversamente proporcional ao tamanho do diâmetro da partícula do material, logo quanto menor a partícula maior a energia superficial da mesma, fornecendo uma maior força motriz ao processo de sinterização (BRUNATTO, 2000). O processo de sinterização pode ser classificado em três tipos: As sinterizações em estado sólido, em presença de fase líquida e a reativa.

A sinterização em estado sólido do material ocorre aproximadamente à 70% da sua temperatura de fusão, essa condição permite a difusão (processo muito usado para cerâmicas, foco deste trabalho) (CAMERINI, 2013).

Os mecanismos de transporte de matéria durante a sinterização de estado sólido para Camerini (2013) são: difusão do contorno de grão para pescoço pelo reticulado, difusão do contorno de grão pelo contorno de grão, escoamento viscoso, difusão da superfície pela superfície da partícula e difusão da superfície pelo reticulado, evaporação/condensação e difusão gasosa. Contudo, apenas as 3 primeiras citadas contribuem para a retração do material.

A sinterização da fase sólida é dividida em três etapas (inicial, intermediária e final). O estágio inicial é onde ocorre os pescoços com as partículas vizinhas para que ocorra a difusão, na intermediária ocorre a densificação, com a contração de poros abertos na intersecção do limite de grão e aumento do grão, no estágio final, a porosidade vai se fechando e se transformando em um compactado denso (CAJAS, 2012).

3.8 MOAGEM

A moagem consiste em um processo físico que utiliza força mecânica para que as partículas dos pós tenham seus tamanhos reduzidos. Os métodos de moagem mais conhecidos e utilizados são: moagem de bolas, moinho planetário, moinho de atrição.

O moinho de atrição utilizado neste trabalho foi escolhido por sua eficiência, pois o seu processo de moagem age por duas forças, uma por impacto e outra por cisalhamento (CAJAS, 2012).

3.9 COMPACTAÇÃO DE PÓS

A compactação dos pós ocorre após a preparação das amostras com diminuição de aglomerados e com a microestrutura com uma forma mais homogênea (CAJAS,2012). Existem diversos tipos de compactação de pós: os principais são prensagem isoestática, extrusão e uniaxial.

O método uniaxial utilizado neste trabalho por envolver os menores custo, consiste em colocar o pó dentro da matriz de conformação seguindo de prensagem à uma carga específica por um tempo específico (CAJAS, 2012).

3.10 CURVAS DE TITULAÇÃO E DE VOLUME DE EQUIVALÊNCIA

As curvas de titulação encontradas representam para uma solução a variação de pH existente em função do volume adicionado de agente precipitante. Durante este procedimento de titulação de um volume macroscópico de solução, deve-se deixar a reação em uma situação em que as cargas estejam balanceadas. Cada ponto da curva representa um ponto em que a titulação demonstra condições de eletro-neutralidade na reação (RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2013).

Para que uma análise melhor seja realizada a quantidade de substâncias químicas devem ser corretamente mensuradas de forma que as condições de equilíbrio possam ser cumpridas (OSAWA & GONÇALVES, 2006).

O método de titulação utilizado para realizar as medições de titulação neste trabalho foi o método de titulação potenciométrica. A medição é realizada quando o potencial do eletrodo indicador da instrumentação é medido em função do titulante adicionado, no caso NH_4OH (RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2013). Na titulação potenciométrica

o pH da amostra é medido através da adição de uma solução padrão com o auxílio de um eletrodo de vidro que possui um potenciômetro (medidor de pH). O ponto de volume equivalência da reação é reconhecido pela mudança rápida de potencial que representa a mudança de pH e é dada pela primeira derivada da curva de pH pelo volume de agente precipitante adicionado.

Nas zonas apresentadas ocorre a reação de neutralização dividida em três zonas diferentes de interação. Neste caso a determinação do potencial hidrogeniônico foi feito pelo método da alcaimetria, onde em uma solução ácida é adicionada a uma base (LUCISANO ET AL, 2008).

Como foi dito, a Curva de pH equivalente é encontrada através da derivada primeira da curva de titulação. Ela é utilizada para que possa ser visualizados os pontos máximos da curva da relação pH x Volume. Este processo de se encontrar a curva derivada da curva de titulação permite a visualização do pico de pH (MARTINS ET AL, 2010).

O ponto de estabilidade do sistema é conseguida à pH 7, como pode ser visto nos resultados (capítulo 5). As curvas adquiridas no processo são importantes para analisar a neutralização ácido-base, através da combinação dos íons (precipitação e formação dos óxidos (RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2013).

3.11 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS NA FORMA DE PÓ

As sintetizações realizadas pelos métodos de precipitação fracionada e Pechini resultam em pós de diferentes características, fazendo-se necessário análises para que a devida caracterização dos pós fosse efetuada pelos métodos de: difração de raio-x, análise térmica diferencial e termogravimetria, densidade aparente, condutividade iônica, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de impedância.

3.11.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Parte da caracterização dos óxidos utiliza a difração de raio-x como forma de determinação estrutural do material. A difratogrametria de raio-x visa usar ondas de raio-x, que são radiações eletromagnéticas que possuem altas energias e comprimentos de onda curtos. Quando um feixe de onda de raio-x incide sobre o material sólido, parte desse feixe será dispersado pelos elétrons desse material,

permitindo a análise estrutural do material (CALLISTER, 1940). O difratômetro é usado para averiguar quais ângulos ocorrem a difração nas amostras. Portanto, a difração de raio-x visa realizar de forma qualitativa as fases cristalinas presentes nos pós obtidos (figura 3.6).

A radiação eletromagnética supracitada é absorvida instantaneamente pelo elétron e reemitida, cada elétron age como centro de emissão de raio-x. Ao serem considerados dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração vai depender dos diferentes caminhos percorridos pela onda e o comprimento de onda da radiação incidente – expressa pela lei de *Bragg* (10) vista abaixo (CAJAS, 2012):

$$n \cdot \lambda = 2 d_{hkl} \sin(\phi) \quad \therefore \text{onde } n = 1, 2, 3, \dots \quad (10)$$

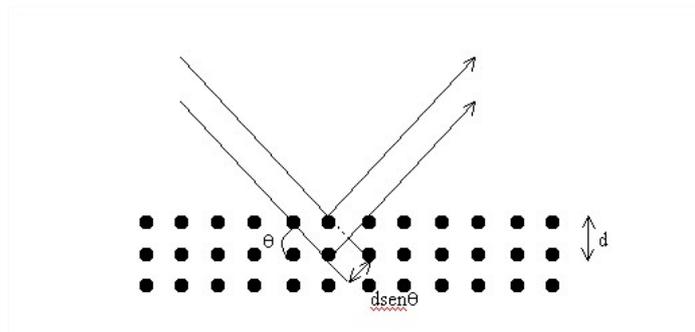


Figura 3.6 – Esquema de experimento de difração de raio-x

Fonte – http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html

Mais abaixo (figura 3.7) encontra-se um exemplo de uma difração de raios-x para a amostra de céria pura.

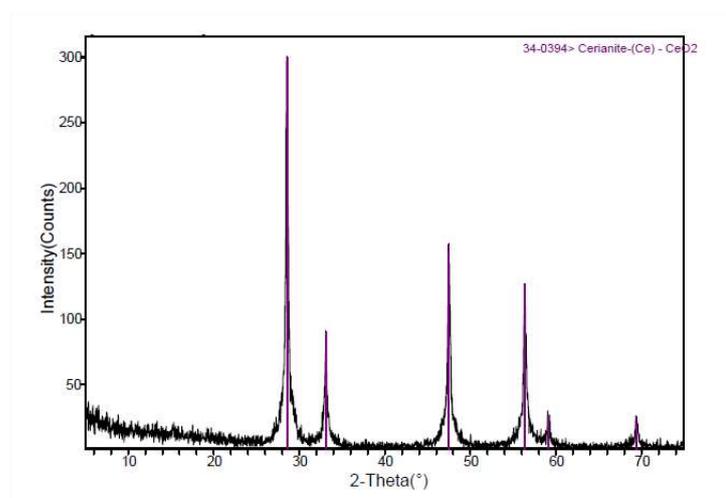


Figura 3.7 – Exemplo do óxido de cério CeO₂ puro encontrado em literatura

Fonte – GODINHO, 2007

3.11.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRIA

Esta análise é necessária para que seja feita um estudo da decomposição a partir da exposição a alta temperatura dos pós permitindo a observação do comportamento de decomposição desses compostos, seja através de volatilização dos materiais voláteis ou mudanças estruturais. Em outras palavras, este experimento de análises térmicas é capaz de mostrar a relação de perda de massa e também de mudanças estruturais do material (GODINHO, 2007).

3.12 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS NA FORMA DE COMPACTADOS

3.12.1 DENSIDADE APARENTE

A densidade aparente do material compactado e sinterizado é analisada usando-se o princípio de Arquimedes, onde mede-se a massa das amostras sintetizadas (M_s) com quatro algarismos de precisão. Após a realização do procedimento citado, o corpo de prova é imerso em água, medindo-se sua massa imersa (M_i). Após deve ser feito a medição da massa úmida (M_u) e com o princípio de Arquimedes finalmente é possível calcular a densidade do corpo (D_c) mostrado na equação abaixo (VILLAS-BÔAS, 2013):

$$D_c = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho_L \text{ .: onde } \rho_L \text{ é a densidade da água destilada (11)}$$

3.12.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura é realizada para averiguar e observar as formas das partículas e dos aglomerados do material. O material é depositado no porta-amostras onde é metalizado em ouro para que possa haver a condução eletrônica dentro do microscópio, permitindo a visualização (ARAKAKI, 2010). Ela é uma técnica extremamente útil para caracterização da microestrutura do material e para análise superficial do tamanho de grão dos pós sintetizados (VILLAS-BÔAS, 2013).

3.12.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A técnica de espectroscopia de impedância é uma técnica que é realizada para caracterização elétrica de materiais. Ela é usada para determinação da condutividade em eletrólitos sólidos (MUÑOZ, 2013), como os estudados neste trabalho. Esta técnica é vantajosa por dar a possibilidade de estudo separado das diferentes contribuições do comportamento elétrico de diversos elementos microestruturais (grão, contorno de grão, porosidade, fases secundárias e outros) (MUÑOZ, 2013). As medidas são feitas em corpos de prova contendo deposições de eletrodos formados por um material condutor em sua fase oposta.

A espectroscopia de impedância utiliza geralmente estímulos de voltagem alternada ($V(t) = V_m \cdot \cos(\omega t)$) com amplitude pequena e frequência variável. Tendo como resposta uma corrente, também com pequena amplitude e frequência variável ($I(t) = I_m \cdot \cos(\omega t + \theta)$) (DORF, 2004). Os intervalos de frequência usada nos experimentos geralmente variam entre 10^{-2} até 10^{-7} . O estímulo do comportamento elétrico das amostras é dado de acordo com a lei de ohm $V(t) = Z \cdot I(t)$, onde Z é a impedância do material e dada por uma parte real (Re) e outra uma imaginária (Im), sendo iguais a $Z = Re(Z) + j Im(Z)$ (DORF, 2004).

Em uma cerâmica condutora, as determinadas regiões são caracterizadas por um elemento resistivo (R) e um elemento capacitivo (C) conectados em paralelo. Os tempos de relaxação (τ) dos elementos em paralelo RC é dado pela multiplicação de R e C ($\tau = R \cdot C$). O espectro de impedância visualizado permite a identificação de diferentes elementos RC, podendo ainda fornecer informações acerca de qual região da amostra a análise está se tratando (MUÑOZ, 2013).

Para materiais policristalinos, cada um dos elementos RC do material parecem no diagrama de Nyquist. Diferentes arcos são formados e cada arco representa o transporte de carga elétrica através do material em cada região microestrutural (CAJAS, 2012). Abaixo é mostrado um diagrama de materiais policristalinos que demonstra as diferentes contribuições de impedância de cada região da estrutura do material (figura 3.8).

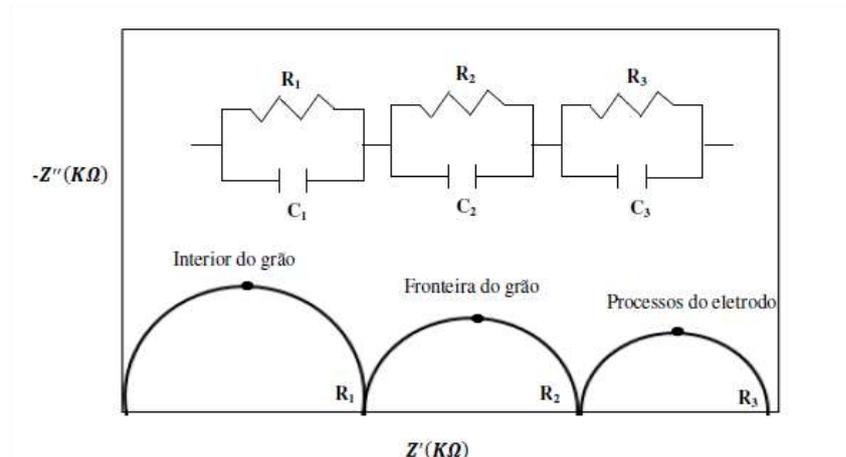


Figura 3.8 – Diagrama de Nyquits para um material mostrando as diferentes contribuições de impedância de cada região da microestrutura

Fonte – CAJAS, 2012

A figura abaixo (figura 3.9) mostra um espectro típico de impedância para uma cerâmica elétrica, mostrando dois semicírculos que representam a resposta elétrica característica das diferentes regiões da cerâmica (grão e contorno de grão) (MUÑOZ, 2013).

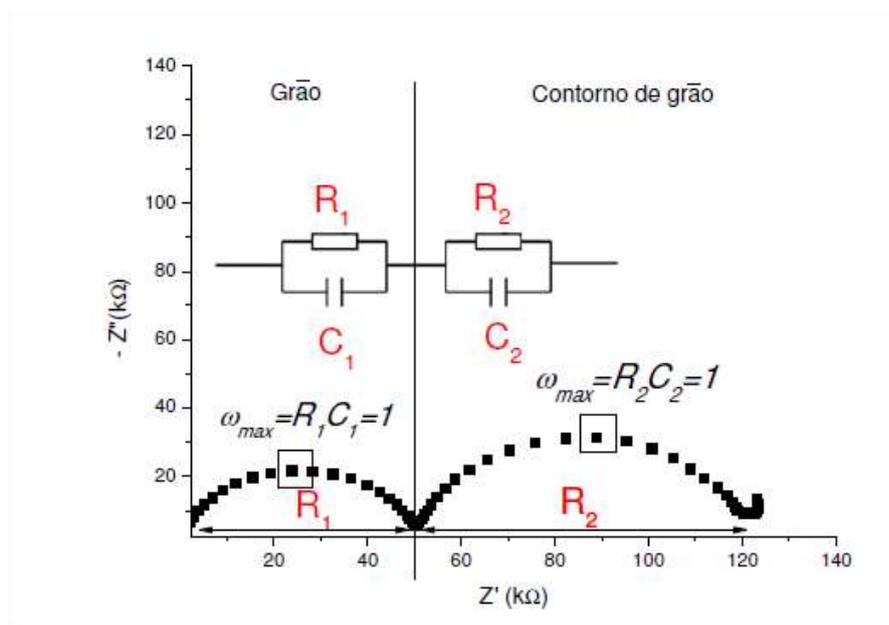


Figura 3.9 – Espectro típico de impedância para uma cerâmica elétrica

Fonte – MUÑOZ, 2013

A explicação para o comportamento visualizado acima vem da análise da impedância resultante de um circuito equivalente RC manipulado matematicamente e atribuído aos efeitos capacitivos/resistivos. No interior de um grão, os efeitos fornecem

a equação de um semicírculo centrado em um ponto dado por: $(Z', Z'') = (R/2, 0)$, permitindo a visualização do comportamento visto no gráfico (MUÑOZ, 2013). A impedância de um elemento resistivo é a própria resistência $Z_R = R$, já para um capacitor a impedância é dada por $Z_c = -j/\omega C$ (DORF, 2004). Para o circuito da figura 3.9 acima a impedância do circuito é dada por (MUÑOZ, 2013):

$$\frac{1}{Z_{rc}} = \frac{1}{Z_r} + \frac{1}{Z_c} = \frac{1}{R} + \frac{\omega C}{-j} = \frac{1 + j\omega RC}{R} \quad (12)$$

Logo, a impedância equivalente do circuito é:

$$Z_{rc} = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (13)$$

Multiplica-se agora o numerador e o denominador pelo conjugado $(1 - j\omega RC)$ para que seja possível escrever a impedância complexa do circuito através da parte real (Z') e imaginária (Z''):

$$Z = \frac{R}{1 + (j\omega RC)^2} = \frac{R}{1 - \omega^2 R^2 C^2} - \frac{j\omega R^2 C}{1 - \omega^2 R^2 C^2} \quad (14)$$

Escrevendo-se na forma de Fresnel $Z = Z' + jZ''$. Separando a parte real da imaginária tem-se:

$$Z' = \text{Re}(Z) = \frac{R}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)} \quad (15)$$

$$Z'' = \text{Im}(Z) = \frac{-\omega R^2 C}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)} \quad (16)$$

Reescreve-se então a Z'' em função de Z' e chega-se a:

$$Z' \omega R C = -Z'' \rightarrow \omega R C = -\frac{Z''}{Z'} \quad (17)$$

Substituindo (19) em (17) tem-se:

$$Z' = \frac{R}{\left(1 + \left(\frac{-Z''}{Z'}\right)^2\right)} \quad (18)$$

Resolvendo a manipulação algébrica inerente à equação:

$$Z'^2 - R \cdot Z' + Z''^2 = 0 \quad (19)$$

A expressão é então escrita no formato de um quadrado perfeito adicionando-se $R^2/4$ em ambos os lados da equação:

$$Z'^2 - R \cdot Z' + \frac{R^2}{4} + Z''^2 = \frac{R^2}{4} \quad (20)$$

Resultando em:

$$\left[Z' - \frac{R}{2} \right]^2 + [Z'']^2 = \left[\frac{R}{2} \right]^2 \quad (21)$$

A relação encontrada é a equação parametrizada de uma circunferência em um plano complexo centrada no ponto $(Z', Z'') = (R/2, 0)$, permitindo a conclusão de que a resposta elétrica das eletrocerâmicas pode ser representada por um circuito RC em paralelo (MUÑOZ, 2013).

CAPÍTULO 4

Materiais e Métodos

4.1. FLUXOGRAMA

Abaixo encontra-se na figura 4.1 o fluxograma do trabalho:

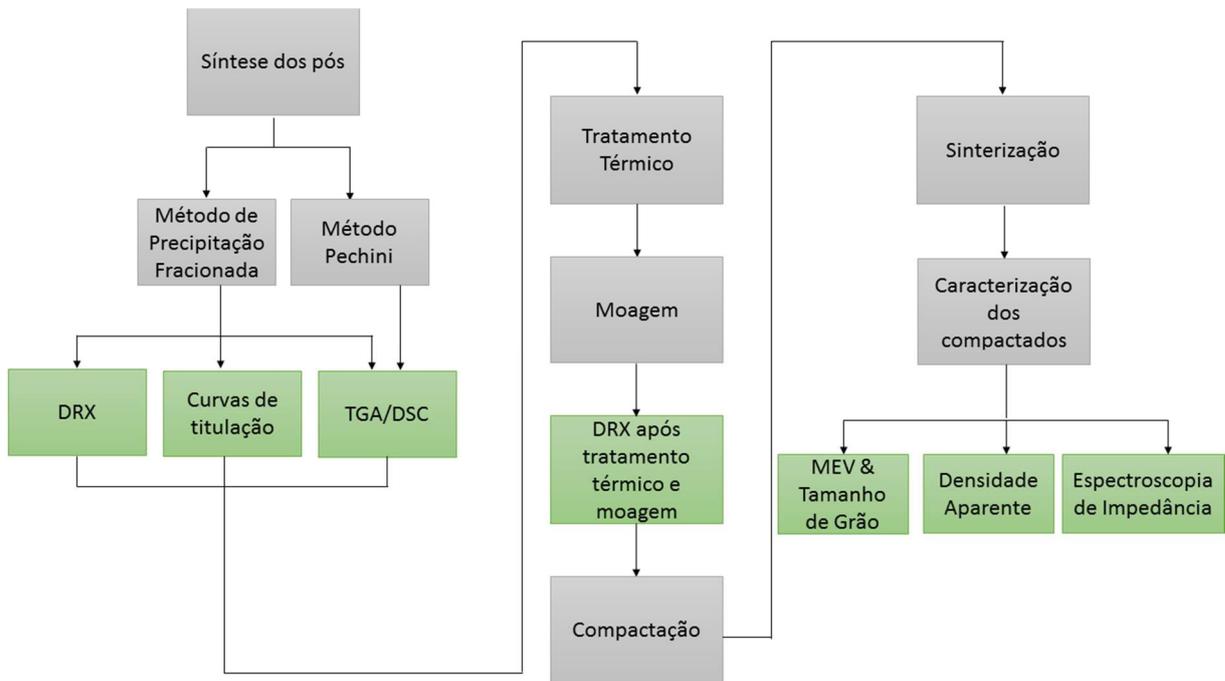


Figura 4.1 – Fluxograma do trabalho

As atividades realizadas no trabalho foram a síntese, o tratamento térmico, a moagem dos pós, seguida por compactação, sinterização e suas caracterizações.

4.2. MATERIAIS UTILIZADOS

A tabela (4.1) abaixo apresenta os precursores utilizados neste trabalho, os óxidos formados, siglas dos métodos de síntese utilizados e a composição de cada amostra em porcentagem molar.

Tabela 4.1 – Composição e denominação das amostras estudadas

Matéria-prima	Óxido	Método de Precipitação Controlada	Método de Precursores Poliméricos (Pechini)
Ce(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O + Gd(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O	Ce _{0,8} Gd _{0,2} O ₂	CeGd PF	CeGd Pch
Ce(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O + Gd(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O + Sm(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O	Ce _{0,8} Gd _{0,18} Sm _{0,02} O ₂	CeGdSm PF	CeGdSm Pch

4.3 SÍNTESE E TITULAÇÃO DOS ÓXIDOS

4.3.1 MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO CONTROLADA

A síntese foi realizada no laboratório de materiais da Faculdade Gama – Universidade de Brasília. A realização do experimento consistiu basicamente em dissolver os precursores estequiometricamente calculados em um Becker contendo uma solução de 50 mL de água destilada e 50 mL de etanol (C₂H₆O). Foi utilizado ácido nítrico (HNO₃) para abaixar o pH da solução. O procedimento foi feito em constante agitação com o agitador magnético (Fisatom 752a). O agente precipitante utilizado foi o hidróxido de amônio (NH₄OH), que foi adicionado gota a gota, de forma controlada, adicionando 0,1 mL em cada gota. Ao reagir com as substâncias presentes no meio realizou a precipitação dos respectivos hidróxidos e nitratos. O controle da titulação da amostra foi feito com pH-metro digital (HannaPH21). Abaixo se encontra um exemplo (figura 4.2) da precipitação começando a acontecer evidenciando a formação de pequenos “flocos de neve” dando origem às primeiras partículas das fases sólidas. Todas as cinco amostras realizadas mostraram o mesmo comportamento durante a precipitação.

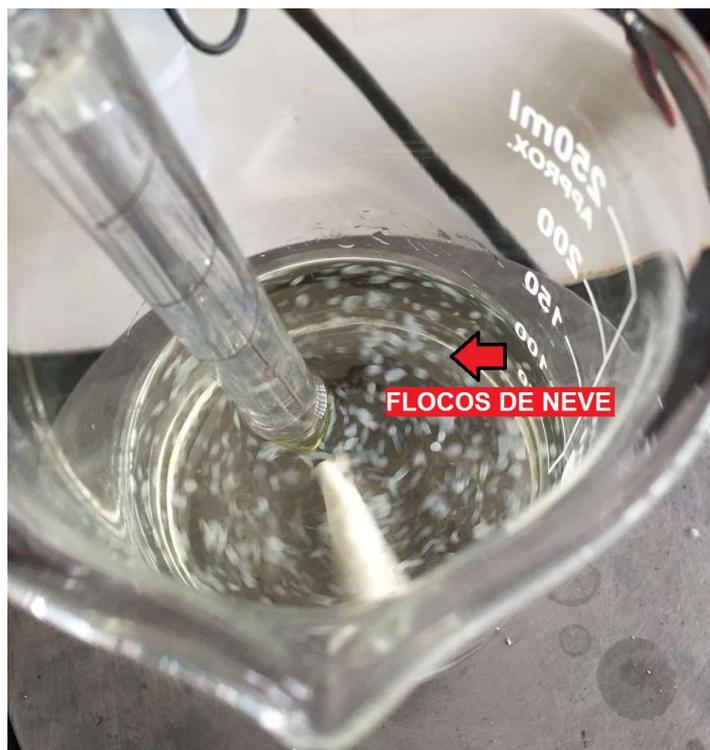


Figura 4.2 – Realização de precipitação controlada das amostras com o material precipitado exemplificado em vermelho (flocos de neve)

Após a adição do agente precipitante até o ponto de saturação e neutralização do sistema, foi levada a solução para decantação e secagem (figura 4.3).



Figura 4.3 – Material Precipitado em Processo de Secagem

4.3.2 MÉTODO DE PECHINI

As amostras de Pechini foram sintetizadas também no laboratório de materiais da Faculdade Gama. Para obtenção da ceria dopada com gadolinia foram feitas duas soluções diferentes. A primeira de ácido cítrico com etileno glicol na relação de 1:4 que foram agitadas na temperatura de ~ 70 °C em agitador magnético (Fisatom 752a). A segunda solução consistiu basicamente em dissolver os precursores estequiometricamente calculados em um Becker contendo uma solução de 50 mL de água destilada e 50 mL de etanol (C_2H_6O). Finalmente, as dissoluções as soluções (1) e (2) foram misturadas e agitadas de forma a ter a perfeita homogenização. O pH tornou-se bastante ácido devido ao ácido cítrico, sendo necessária a adição de hidróxido de amônio até ser atingido um pH 9. Após garantir completa homogeneidade da solução a mistura foi posta em aquecimento de 120 °C a fim de evaporar os solventes, beneficiando a polimerização, criando assim um gel leitoso de cor rosada e depois uma resina viscosa. A resina foi então levada ao forno resistivo tipo mufla a temperatura de 300 °C por três horas. O exemplo de resultado da resina encontra-se abaixo na figura 4.4.



Figura 4.4 – Resina Polimérica do Método Pechini de Síntese

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Foi usada a difração de raios-x para identificação das fases cristalinas presentes no material obtido, com os parâmetros de faixa indo de 10° a 75° , passo de 0.02° e velocidade de 1 (2θ /passo). O equipamento utilizado foi o Rigaku Ultima IV localizado no laboratório de difração de raio-x do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. Este experimento foi realizado de modo a identificar a estrutura cristalina do material. O esperado era que os picos apresentados representassem os presentes em difratogramas do óxido de céria (CeO_2) que garantiriam a formação da solução sólida do material. Abaixo está presente o DRX da céria vista em literatura - *US Research Nanomaterials, Inc* – (figura 4.5).

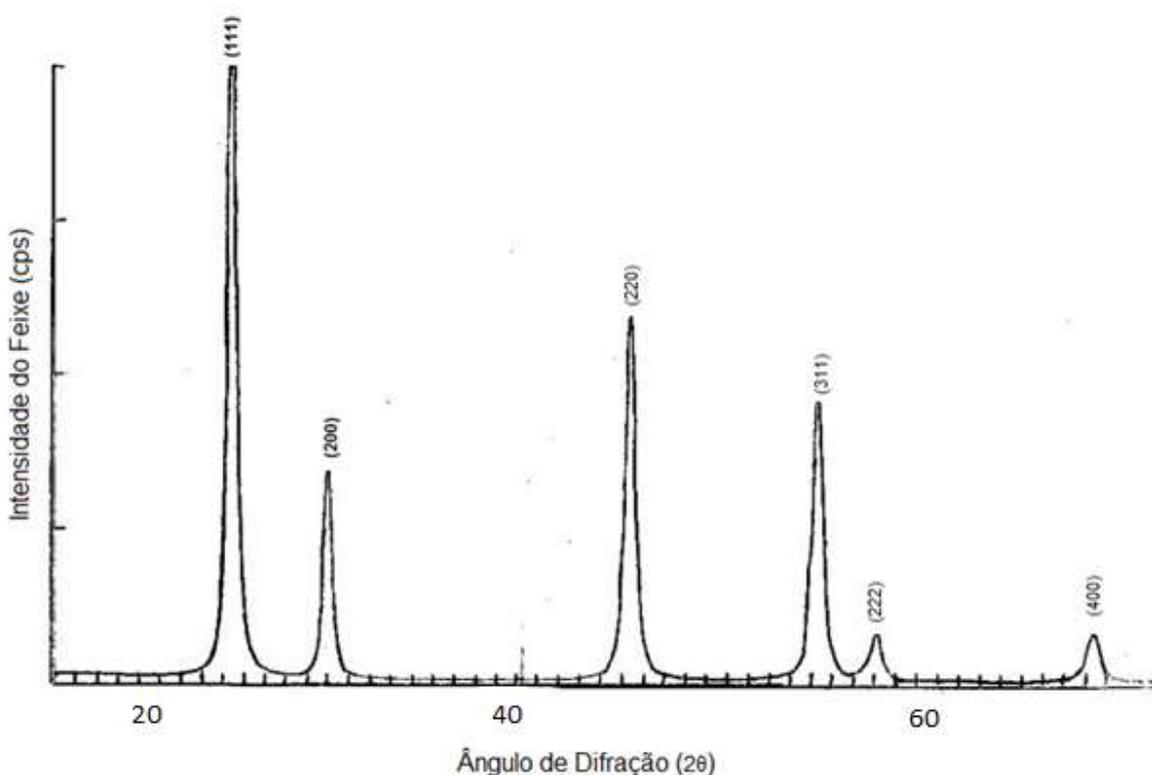


Figura 4.5 – Difração de Raios-x do óxido de céria puro

Fonte – *US Research Nanomaterials, Inc* (Adaptado)

4.5 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRIA

Foi realizada a secagem das amostras antes de ser feito o experimento em um dessecador de sílica. A análise permitiu a caracterização do comportamento da decomposição dos elementos voláteis. A análise foi realizada no laboratório de análises

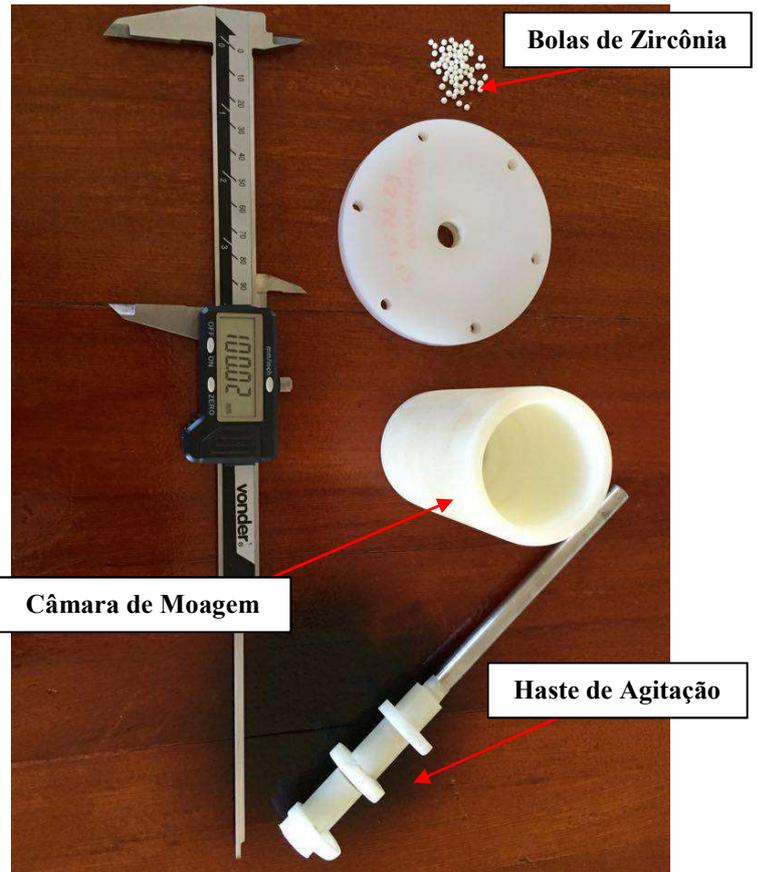
instrumentais da Faculdade Gama – Universidade de Brasília – no equipamento Tx SDT Q600. O experimento é necessário para mostrar a relação de perda ou ganho de massa e também de mudanças estruturais das amostras através da exposição de altas temperaturas.

4.6 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A moagem de alta energia foi feita utilizando o moinho de atrição onde pequenas bolas de zircônia, diâmetro aproximado de 2 mm, eram impactadas contra os pós cisalhando-os e rompendo seus aglomerados. A moagem foi realizada no laboratório de materiais do Campus Gama da Universidade de Brasília em meio líquido de etanol com o pó e as bolinhas de zircônia. O moinho foi agitado com o material por cerca de 1 hora a uma velocidade de 1000 rpm. A relação mássica de zircônia para o pó era de 1:4 e da solução líquida com a mesma massa de pó mais zircônia. Após a moagem o material foi posto para secagem e depois peneirados com peneira de mesh igual a 0.045 mm e degradados em almofariz. O moinho utilizado neste trabalho foi projetado em material polimérico a fim de evitar contaminação durante a moagem. A figura 4.6 mostra o moinho usado:



(a)



(b)

Figura 4.6 – Moagem de atrição. Em (a) equipamento montado e em (b) peças separadas

4.7 COMPACTAÇÃO

A compactação do pó foi via prensagem uniaxial a frio com uma matriz cilíndrica de aproximadamente 10 mm de diâmetro, mostrada na figura 4.7(a) realizada no laboratório de materiais da Universidade de Brasília Campus Gama. Sua montagem é apresentada na figura 4.7(b). Um exemplo de um corpo de prova da amostra CeGd Pch após a prensagem é apresentado na figura 4.7(c). O pistão e as paredes da matriz foram lubrificadas utilizando óleo mineral para diminuição de atrito na compactação. Foi colocado 0.25g de pó para cada corpo de prova. A pressão utilizada foi de 249 MPa por 30 segundos.

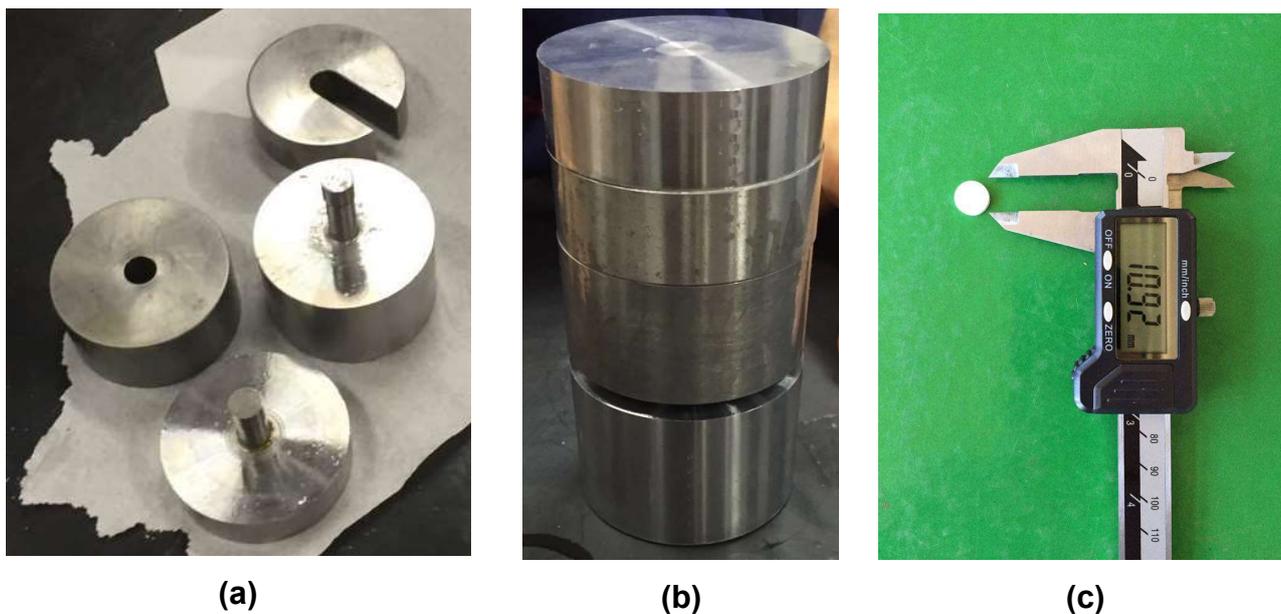


Figura 4.7 – Matriz de compactação. Em (a) matriz desmontada, em (b) matriz montada e em (c) exemplo de corpo de prova.

4.8 SINTERIZAÇÃO

Os corpos de prova compactados foram sinterizados no forno NABERTTHERM LHT407GN6, que se encontra no laboratório de engenharia mecânica da Universidade de Brasília, na temperatura de 1500 °C por 2h. O cronograma de sinterização seguiu o seguinte padrão:

Primeiramente as amostras foram aquecidas até uma temperatura de até 900°C em uma taxa de aquecimento de 5°C/min com patamar de 5 minutos nesta temperatura, foi escolhida esta taxa de aquecimento a fim de garantir que elementos voláteis que ainda estiverem presentes nas amostras saírem de forma controlada. Após o primeiro aquecimento foi realizado o segundo aquecimento até 1500 °C a uma taxa de 2°C/min por duas horas, esta velocidade reduzida tem por finalidade favorecer os processos de sinterização. A taxa de resfriamento após o processo foi de 10°C/min até 40 °C. O cronograma de sinterização encontra-se na rampa abaixo indicada pela figura 4.8:

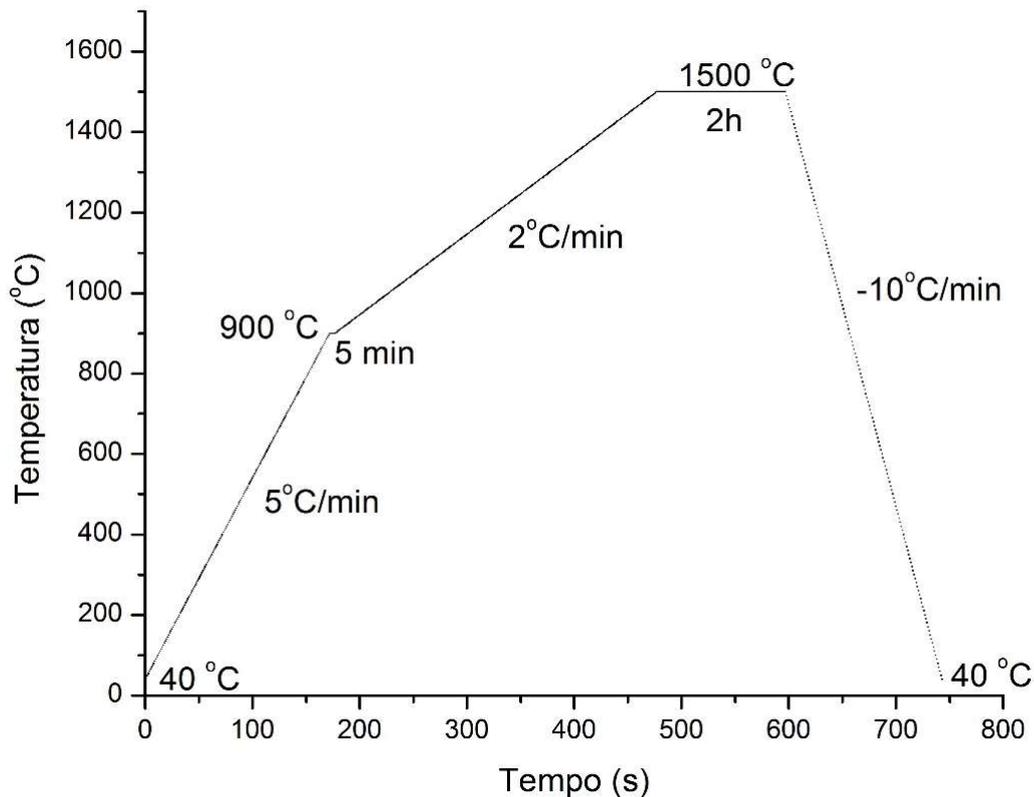


Figura 4.8 – Curva de Sinterização

4.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliação da morfologia dos grãos dos corpos de prova compactados e sinterizados, sendo depositados sob uma fina camada de fita de carbono e depois sendo metalizadas com uma fina camada de ouro. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura presente no laboratório de engenharia mecânica da Universidade de Brasília, modelo JEOL JED-2300.

4.10 TAMANHO DE GRÃO

O tamanho de grão foi analisado utilizando o método do intercepto com o auxílio do software ImageJ. Foram realizadas sete linhas que interceptavam os grãos nas imagens adquiridas no MEV para que então fossem tiradas as médias de quantidades de grãos em uma linha com dimensão pré-determinada. Foi então calculado a aproximação do diâmetro do grão através da fórmula (22) – a técnica foi constatada no site da *Memorial University Canada* elucidada pelo PhD Anand Sharan:

$$d = \frac{\text{tamanho da linha de intersecção}}{\text{média da quantidade de grãos encontrados}} \quad (22)$$

4.10 DENSIDADE APARENTE

A densidade aparente dos corpos de prova foi medida utilizando-se o princípio de Arquimedes. As amostras sinterizadas passaram por três etapas de medição (seca, imersa e úmida). Utilizando balança de precisão Shimadzu AUY-200, com resultados dados pela equação (23), (FU, 2010):

$$Dc = \frac{Ms}{Mu - Mi} \rho_L \text{ .: onde } \rho_L \text{ é a densidade da água destilada} \quad (23)$$

Sendo:

Ms – Massa seca (g);

Mu – Massa úmida (g);

Mi – Massa imersa (g);

ρ_L – massa específica da água destilada (g/cm³).

4.11 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Para a caracterização via espectroscopia de impedância foi necessário primeiramente que as amostras sinterizadas fossem lixadas e polidas para posteriormente pintar as faces com pasta de platina. Foi necessária cura da pasta de platina a 900°C por 20 minutos, formando assim os contatos elétricos. As amostras foram então postas no equipamento Solartron 1260 no laboratório de materiais vítreos da Universidade de São Carlos. O equipamento utilizado é mostrado na figura 4.9 abaixo. Como visto em bibliografia (CAJAS, 2012) a amostra em análise tem um mecanismo termicamente ativado, sendo necessária realização de medições da impedância complexa com variação de temperatura. Neste trabalho as variações foram feitas na faixa de temperatura de 235°C até 385°C com variações de 25 em 25°C.



Figura 4.9 – Equipamento Solartron 1260 utilizado na espectroscopia de impedância

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussões

5.1 RESULTADOS DA SÍNTESE VIA PRECIPITAÇÃO CONTROLADA

5.1.1 CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA E VOLUME EQUIVALENTE ENCONTRADOS

A curva de titulação encontrada abaixo (figura 5.1) foi obtida a partir da realização do método de sintetização de precipitação controlada usando a titulação potenciométrica. Esta técnica de titulação utiliza um eletrodo de vidro imerso na solução para ser realizada a medição de pH, permitindo assim a obtenção de informações sobre a precipitação. O ponto de estabilidade dos cinco compostos sintetizados é alcançado no pH ~7, onde ocorre a neutralização ácido-base da solução. A curva é obtida ao se adicionar gota a gota o agente precipitante (hidróxido de amônio– NH_4OH) na solução com conseqüentemente aumento do pH, (RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2013). Ou seja, as curvas abaixo encontradas são importantes por serem meios de controle do processo, permitindo a repetitividade da síntese.

A curvas de titulação potenciométrica (curva preta) para óxido de céria dopado com 20% de gadolínio é o exemplo das curvas traçadas através do processo onde são identificadas três regiões as quais são descritas abaixo:

- **Região 1:** fase em que ocorre pouco consumo de espécies hidroxila (OH) e pouca variação de pH. A formação de pequenos “flocos de neve” é observada (figura 5.1). Nesta região são formadas as espécies mono e polinucleares que dão origem as primeiras partículas das fases sólidas (MUÑOZ, 2013).
- **Região 2:** variação abrupta de pH mostrando a presença do ponto de volume de equivalência. Esta fase é caracterizada pela menor formação de partículas sólidas (MUÑOZ, 2013).
- **Região 3:** corresponde a saturação do sistema.

Já a curva azul representa o ponto de volume de equivalência da titulação. Ela representa onde o agente percussor reage com todo o o precipitante alcançando o equilíbrio molar (MUÑOZ, 2013). A curva de volume equivalente é dada pelo método da primeira derivada aplicado à curva de titulação (RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2013).

A tabela 5.1 abaixo contem os valores de pH_0 inicial, pH_f final e valor de pH no ponto de volume de equivalência de todas as amostras de estudo. Comparando os

valores encontrados e sabendo que o comportamento da curva de titulação foi a mesma para todos é possível ver que a céria, o gadolínia e o samária são equivalentes e apresentam comportamento semelhante, pois a curva de titulação deles apresenta apenas uma região de crescimento de pH e valores de pH inicial, pH final e ponto de equivalência parecidos.

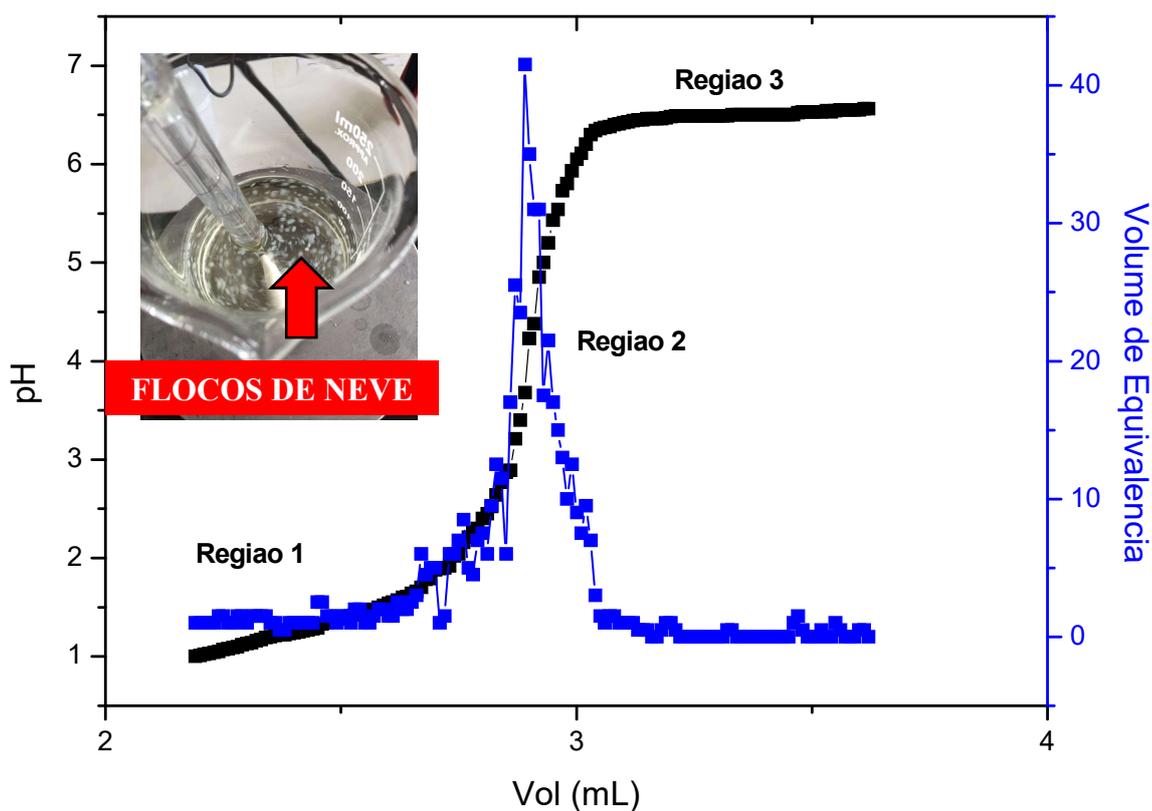


Figura 5.1 – Curva de Titulação e Volume Equivalente para o $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$

Tabela 5.1 – Comparação de curvas de titulação

Material	pH_o	pH_f	Pico Volume de Equivalencia no pH
CeO ₂	0.54	7.20	3.81
Gd ₂ O ₃	0.75	6.41	3.69
Sm ₂ O ₃	0.66	6.56	3.91
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O ₂	1.05	6.47	3.65
Ce _{0,8} Gd _{0,18} Sm _{0,02} O ₂	0.72	6.34	3.87

5.1.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA REALIZADAS (ATD/TG)

As análises ATD/TG realizadas permitem a avaliação da decomposição dos elementos voláteis, como os nitratos de amônio, resultantes no processo de síntese por precipitação controlada como também identificar a temperatura de formação dos óxidos de interesse. Os resultados desta caracterização, para o cério dopado com gadolínio (Ce_{0,8}Gd_{0,2}O₂) e o óxido de cério dopado com gadolínio co-dopado com samário (Ce_{0,8}Gd_{0,18}Sm_{0,02}O₂) – encontram-se na figura 5.2. Cabe ressaltar que as curvas ATD e TG descritas abaixo são análises, que ocorrem de forma simultânea.

As curvas permitem a visualização de que perda de massa está diretamente relacionada com os processos endotérmicos e exotérmicos ao serem postos sob aumento de temperatura. Os pequenos picos endotérmicos, com curvatura para baixo, que ocorrem no início das curvas, que ocorrem por volta de 270, 350 e 420°C (para a amostra com Ce_{0,8}Gd_{0,2}O₂ por precipitação controlada) e 98, 270 e 350°C (para a amostra Ce_{0,8}Gd_{0,2}Sm_{0,02}O₂ por precipitação controlada) que podem representar as pequenas vaporizações de impurezas e solventes ainda presentes no material (MARTINEZ, 2013). As curvas das duas amostras apresentam comportamentos equivalentes com perdas de massa estabilizadas à aproximadamente 500°C. Fornecendo a informação de qual temperatura deve ser

feito o tratamento térmico para que seja volatilizado todos os materiais voláteis presentes no sistema (água, álcool etílico, resquícios de HNO_3 e NH_4OH).

Ambas as curvas apresentam, por volta de $730\text{-}740^\circ\text{C}$, um grande pico exotérmico (curvatura para cima), que representam a formação da solução sólida de céria com seus dopantes (ROCHA & MUCCILLO, 2003), após este ponto a perda de massa se estabiliza e passa a não ocorrer mais. Após esta temperatura os picos endo/exotérmicos não ocorrem mais até a temperatura de 900°C . Após a temperatura de $\sim 740^\circ\text{C}$ todo material orgânico, nitratos e compostos indesejados são eliminados.

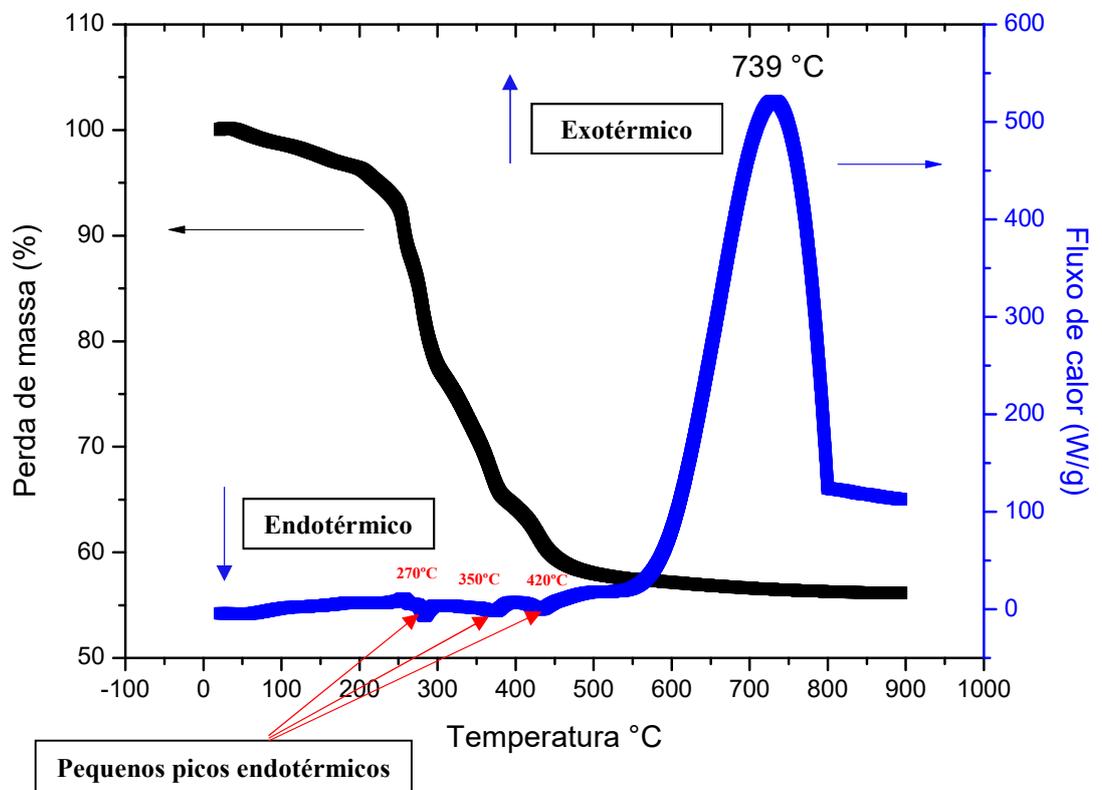


Figura 5.2 – Curvas de degradação térmica e fluxo de calor do $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$ por precipitação controlada

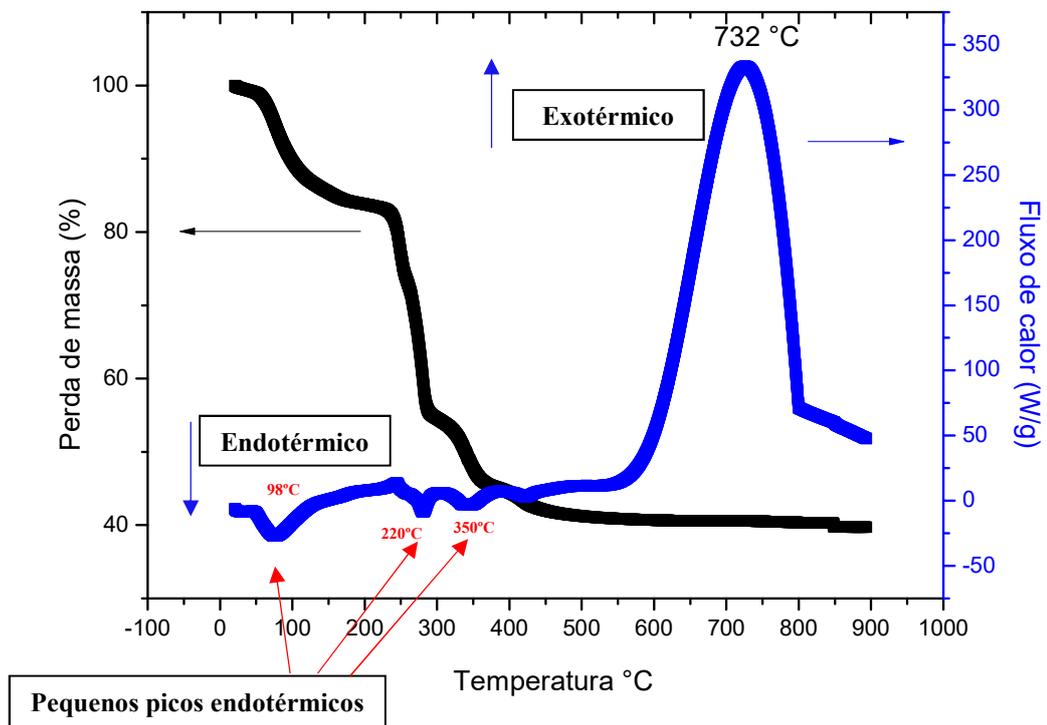


Figura 5.3 – Curvas de degradação térmica e fluxo de calor do $Ce_{0,8}Gd_{0,2}Sm_{0,02}O_2$ por precipitação controlada

Para Dudek et al. (2010) a perfeita cristalização do material de céria dopada com óxidos de terras raras trivalentes deve acontecer em torno de 700°C e 800°C, condizente com o que foi encontradas nas análises acima. A energia absorvida representada pelos pequenos picos endotérmicos é necessária para que as substâncias indesejadas (nitrato, água, álcool e outros materiais orgânicos) presente no interior da solução sólida sejam evaporadas, para isso, estas impurezas necessitam de calor para que sejam vaporizadas (SUBARAMAINIAN et al., 2015).

5.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na figura 5.4 abaixo se encontra o difratograma de raios-x das amostra $Ce_{0,8}Gd_{0,18}Sm_{0,02}O_2$ que não havia sofrido nenhum tipo de tratamento térmico, tendo um resultado inconclusivo para identificar as fases cristalinas das amostras., Resultados similares foram obtidos por ARABACI e SERIN em 2014 onde não foi possível a visualização da estrutura da fluorita da céria. Os diversos picos presentes poderiam representar mistura de fases e/ou fases cristalinas de impurezas que não

são de interesse neste trabalho, podendo ser eliminadas através de tratamento térmico (CAVASOTTO, 2015).

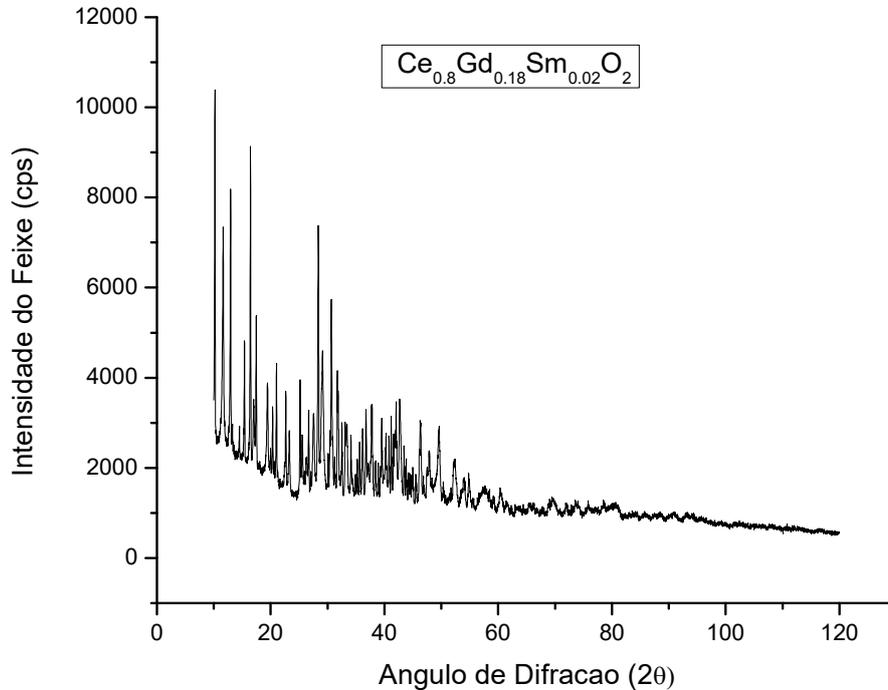


Figura 5.4 – Exemplo de difratometria de raio-x com impurezas do $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$ por precipitação controlada

Considerando os resultados das análises térmicas, foi implementado tratamento térmico à temperatura de 500 °C por duas horas, pois nesta temperatura constatou-se a eliminação de impurezas. Na figura 5.5 Abaixo encontra-se o difratograma da amostra CeGdSm PF, onde são claramente identificados os picos de difração da céria Os difratogramas da céria com seus diferentes dopantes e com os diferentes métodos de síntese apresentaram sempre os mesmos picos de difração, Os picos encontrados estão sinalizados pelos seus respectivos planos e foram comparados em literatura com os picos da céria pura (ARAKAKI, 2010; *US Research Nanomaterials, Inc*, 2011), com a comparação é possível então afirmar que os pós, após tratamento térmico estavam livres das impurezas indesejadas (ARABACI e SERIN, 2014). Com isso foi visto que os picos da céria pura são bastante semelhantes com os que foram encontrados na solução sólida e foi evidenciado que ocorreu a perfeita substituição dos dopantes na estrutura da céria. Logo, a reação substitucional ocorreu conforme o

previsto (GODINHO, 2007) sendo as estruturas iguais às do óxido puro, mas com as vacâncias de oxigênio necessárias à condução elétrica.

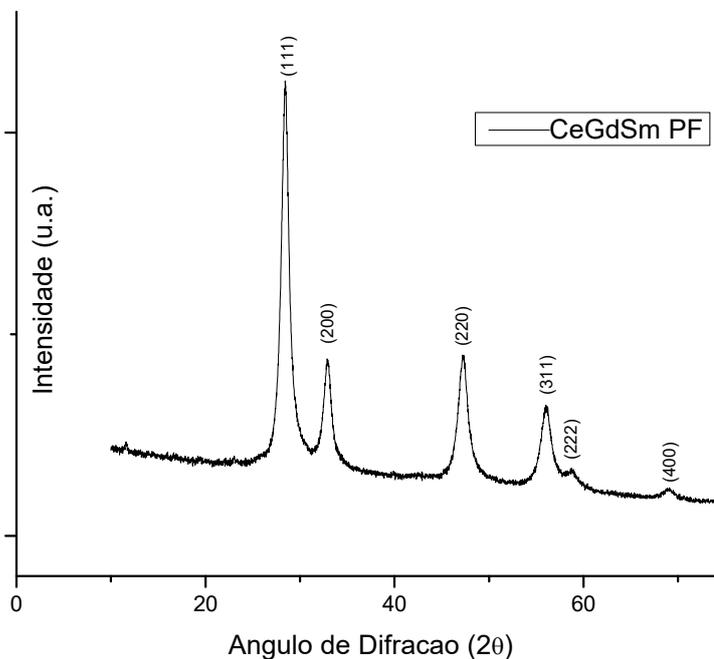


Figura 5.5 – Curva da Difractogrametria onde encontra-se $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$ por Precipitação Controlada, com tratamento térmico realizado à 500°C

5.2 RESULTADOS DA SÍNTESE VIA MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS (PECHINI)

5.2.1 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA REALIZADAS (ATD/TG)

Levando em consideração que o método de síntese por Pechini gera um pó composto em grande parte por material orgânico é necessária ser feita a caracterização por análise térmica diferencial e termogravimetria (ATD/TG) para identificar da forma mais precisa as respectivas temperaturas de interesse. Como por exemplo a desidratação, decomposição do material orgânico, temperatura de transição de fase e outros possível eventos físicos e químicos que possam ocorrer. A amostra analisada foi a de CeGdSm Pch, pó com maior possibilidade de maior condução elétrica, que pode ser vista na figura 5.6 abaixo.

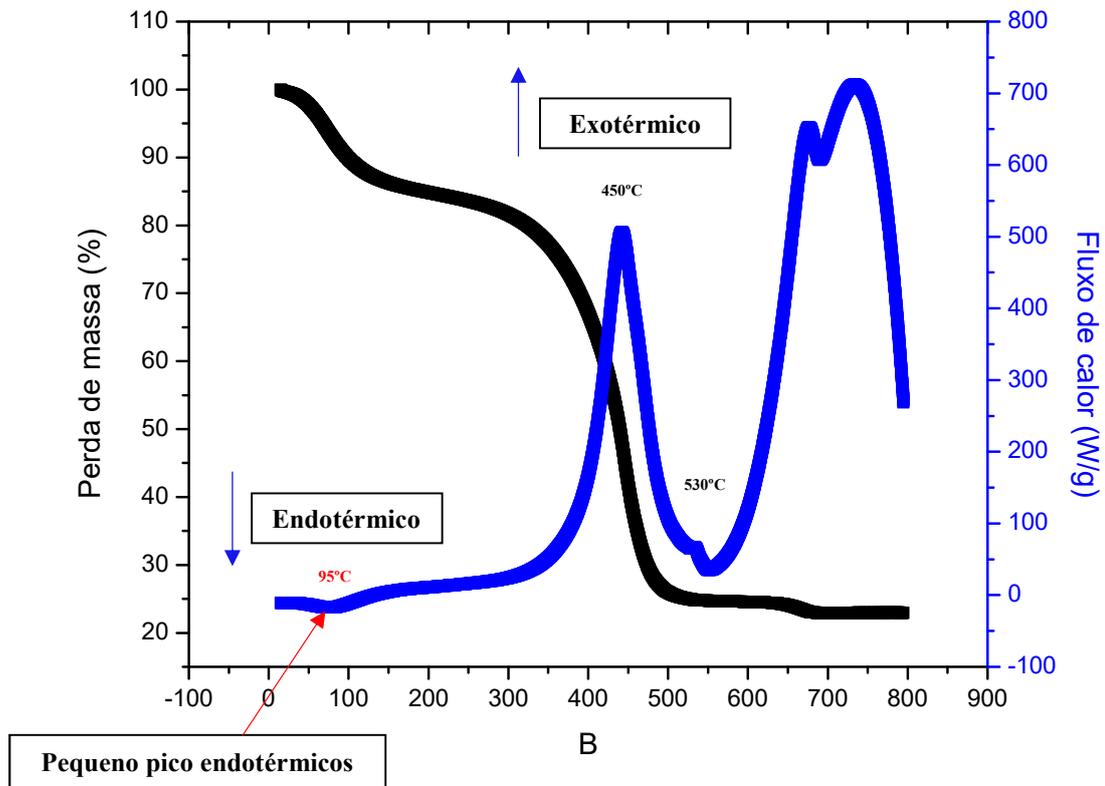


Figura 5.6 – Curvas de degradação térmica e fluxo de calor do $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$ por Pechini

Assim como na análise ATD/TG das amostras por precipitação controlada, no gráfico está presente um pico endotérmico por volta de $95^{\circ}C$, referente à vaporização da água próxima a sua temperatura de ebulição (MUÑOZ, 2013). Por volta de $400^{\circ}C$ a curva TG registra uma perda de massa de 10% resultante da eliminação da água e do início da maior redução de massa que se origina da degradação do material orgânico (MARTINEZ, 2013). Por volta de $450^{\circ}C$ há um grande pico exotérmico que indica a liberação de energia resultante da forte degradação da parte orgânica do pó. Já a $530^{\circ}C$ há outro pequeno pico exotérmico que pode ser entendido como sendo o ponto de formação da solução sólida da céria com seus dopantes (ROCHA & MUCCILLO, 2003). Após este ponto a perda de massa acaba e se estabiliza. Analisando a curva acima pode-se concluir que a maior parte do material orgânico, nitratos e outros compostos são eliminados e que a temperatura do processo de calcinação deve ocorrer na temperatura de $530^{\circ}C$.

5.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Pelo resultado ATD/TG foi feita a calcinação do material sintetizado à 530°C por duas horas, pois nesta temperatura constatou-se a eliminação de água e material orgânico. Na figura 5.7, encontra-se o difratograma da amostra CeGdSm Pch, onde são claramente identificados os picos de difração da céria. Os difratogramas da céria com seus diferentes dopantes e com os diferentes métodos de síntese apresentaram sempre os mesmos picos de difração.

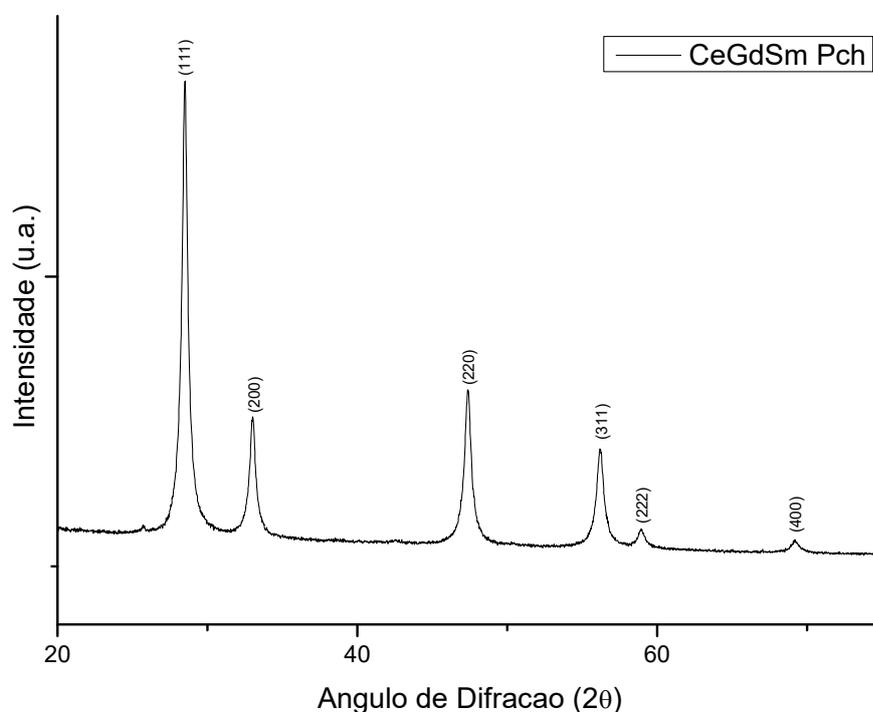


Figura 5.7 – Curva da Difractogrametria onde encontra-se $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.18}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_2$ por Pechini.

Os picos encontrados estão sinalizados pelos seus respectivos planos e foram comparados em literatura com os picos da céria pura (ARAKAKI, 2010; *US Research Nanomaterials, Inc*, 2011). Assim como ocorreu no DRX das amostras sintetizadas por precipitação fracionada houve a formação da solução sólida com a céria evidenciada pela comparação com a literatura.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA COMPACTADOS E SINTERIZADOS OBTIDOS PELOS DOIS PROCESSOS DE SÍNTESE

5.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para observar as superfícies dos corpos de prova sinterizados foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura. A figura 5.6 abaixo apresenta imagens ampliadas 500x dando uma visão geral da superfície dos corpos de prova após sinterização. Onde (a) compreende a amostra de $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ sintetizada pelo método pechini, (b) a amostra de $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ sintetizada pelo método de precipitação fracionada, (c) a amostra de $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$ sintetizada pelo método Pechini e (d) a amostra de $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$ sintetizada pelo método de precipitação fracionada.

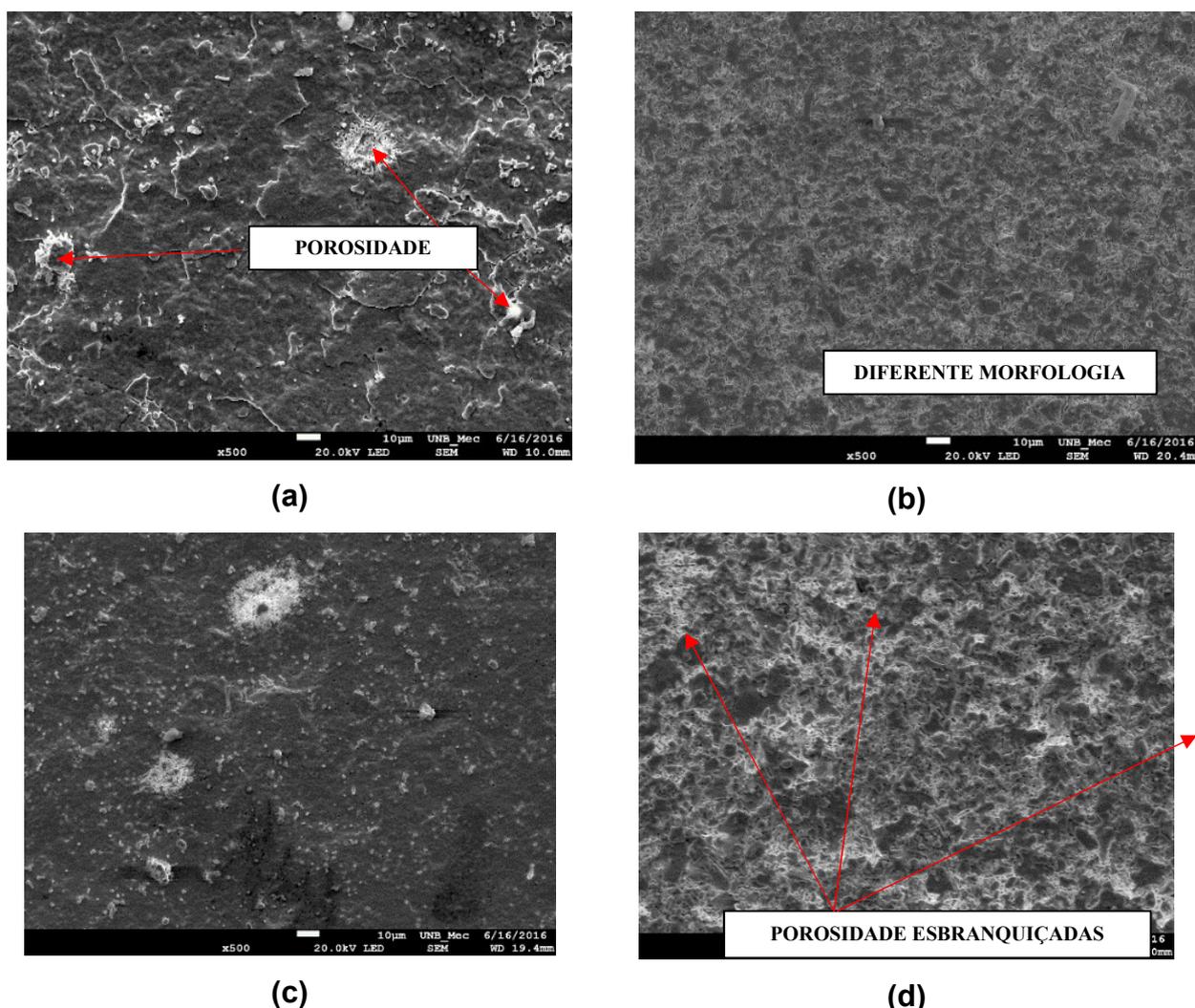


Figura 5.6 – Corpos de prova com visualizações aumentadas em 500x.

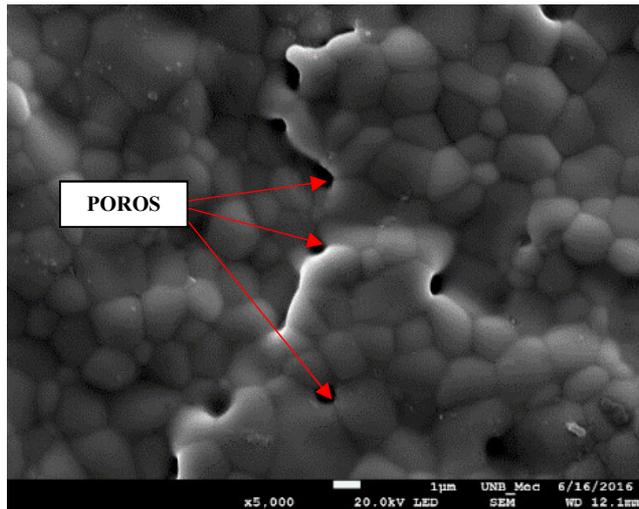
As figuras mostram que os corpos de prova sinterizados apresentam alta porosidade. Elas possuem uma morfologia heterogênea com grandes formações de poros representados pela região mais esbranquiçada. Os Materiais sintetizados por

Pechini, apesar de ainda apresentarem regiões esbranquiçadas, têm um comportamento mais uniforme e têm uma diminuição das mesmas.

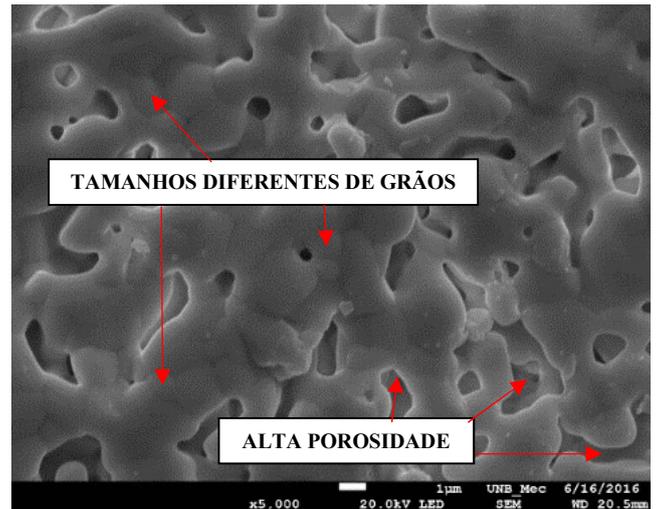
Uma possível explicação das formações mais marcantes dos poros nas amostras de precipitação fracionada é devida à elevada área superficial das partículas deste material acarretando em um maior número de pontos de contato entre partículas, favorecendo a reatividade entre elas favorecendo a formação de aglomerados fortemente ligados (FERREIRA, 2012).

Já na primeira análise com menor aumento é possível ver que a amostra de menor porosidade e conseqüente maior densidade é a (c) utilizando samária na dopagem e utilizando o método Pechini. A visualização das amostras (b) e (d) permitem afirmar que o método de precipitação fracionada não tem tanta eficiência quanto o método Pechini, precisando implementar novas etapas de processamento afim de viabilizar sua densificação. Estas amostras possuem uma microestrutura com muitos poros e densidade menor se comparada com a densidade teórica vista em literatura (DIAS, MUCCILLO e PAULO, 2013).

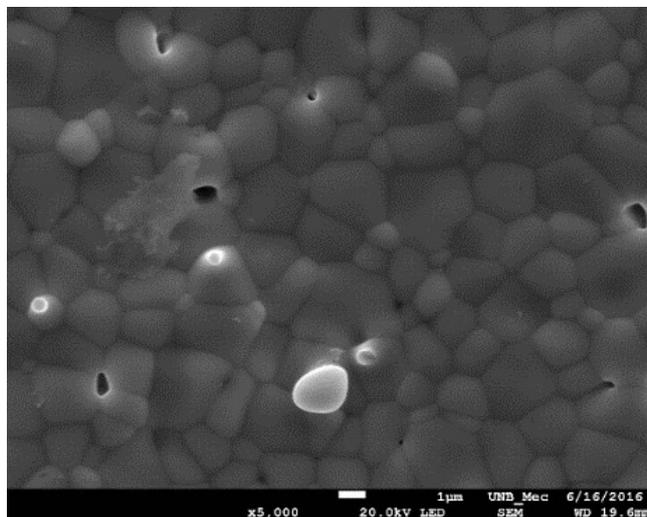
Abaixo a figura 5.7 fornece um aumento maior (5000x) para melhor visualização dos grãos e seus contornos com seus empescoamentos com (a) compreendendo a amostra de $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ sintetizada pelo método pechini, (b) a amostra de $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ sintetizada pelo método de precipitação fracionada, (c) a amostra de sintetizada pelo método Pechini e (d) a amostra de $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$ sintetizada pelo método de precipitação fracionada. Mais uma vez a amostra (c) é aquela que possui o corpo de prova com contornos mais definidos e melhor preparados para a condutividade proposta por este trabalho. Na figura, são também assinalados por setas os poros presentes nos materiais, formados principalmente nas regiões de contornos de grão e nos pontos triplos de encontro dos grãos. A heterogeneidade encontrada no material, que foi buscada ser diminuída, também é demonstrada pelo comentário na imagem.



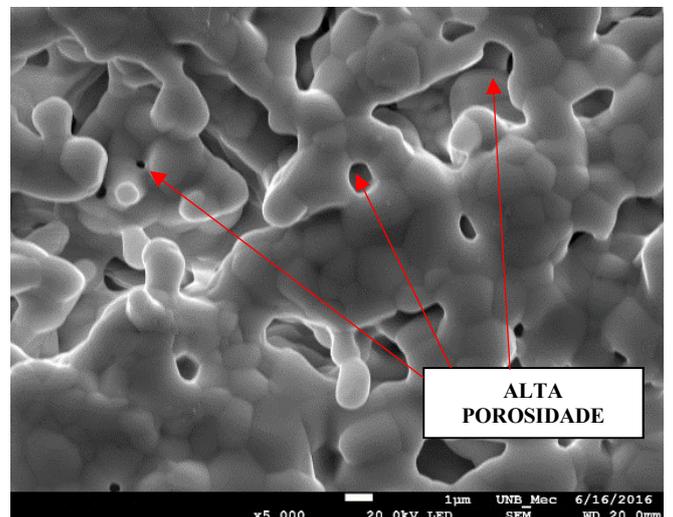
(a)



(b)



(c)



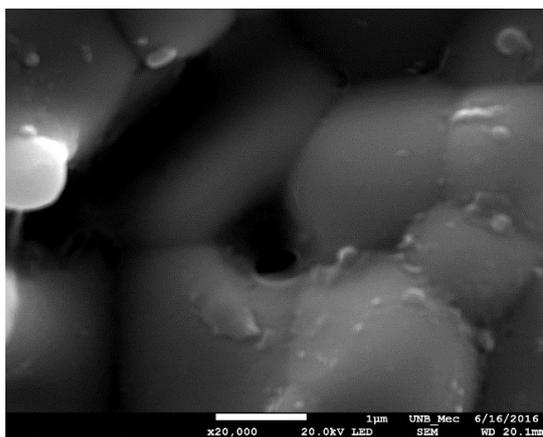
(d)

Figura 5.7– Corpos de prova com visualizações aumentadas em 5000x.

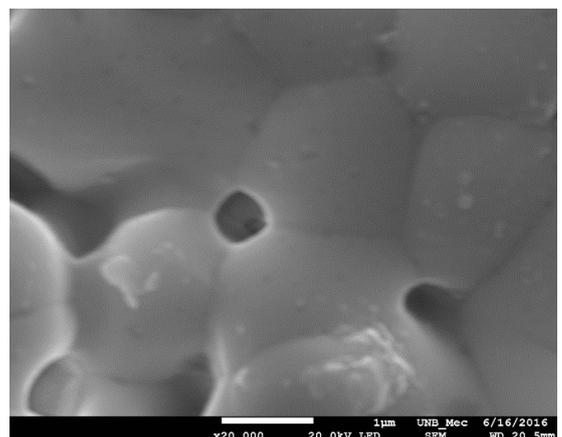
Pela figura 5.7 pode-se ver claramente pelos exemplos que as imagens (a) e (c) são mais densas e com menos poros, comportamento semelhante ao encontrado por Arabacin e Serin (2015). As amostras (b) e (d) apresentam falta de homogeneidade na estrutura com diversos poros espalhados pela superfície da amostra sinterizada. Os resultados mostrados indicam que com estas condições de procesamento, moagem por uma hora, compactação a 249MPa e sinterização a 1500°C por duas horas, os melhores resultados são obtidos por amostras obtidas pelo método Pechini que fornece pós bem mais finos a temperaturas de calcinação menores (XU, YAN E CHEN, 2008).

Abaixo (figura 5.8) finalmente encontra-se a ampliação de 20000x em que (a) compreende a amostra de $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ sintetizada pelo método Pechini, (b) a amostra de $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ sintetizada pelo método de precipitação fracionada, (c) a amostra de $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$ sintetizada pelo método Pechini e (d) a amostra de $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$ sintetizada pelo método de precipitação fracionada que mostra que o método Pechini e a dopagem com samário oferecem sim uma maior homogeneidade da superfície do material, conferindo uma maior densidade e menor porosidade.

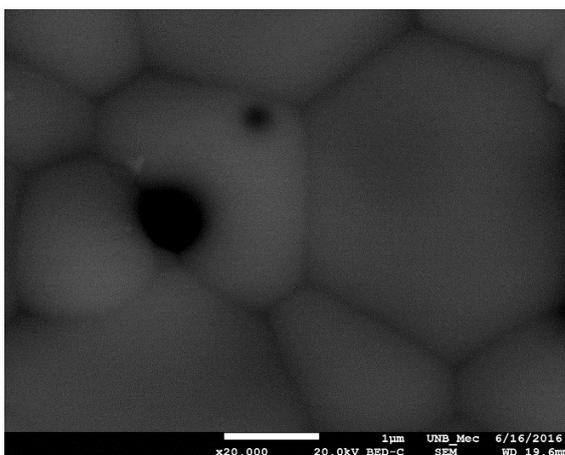
Pode-se ser visto que as amostras com samária oferece uma melhor densificação e um material com menor tamanho de grão, comportamento semelhante ao encontrado em literatura (VENKATESH, V., KUMAR, V. P. e KISTAIAH, P., 2015).



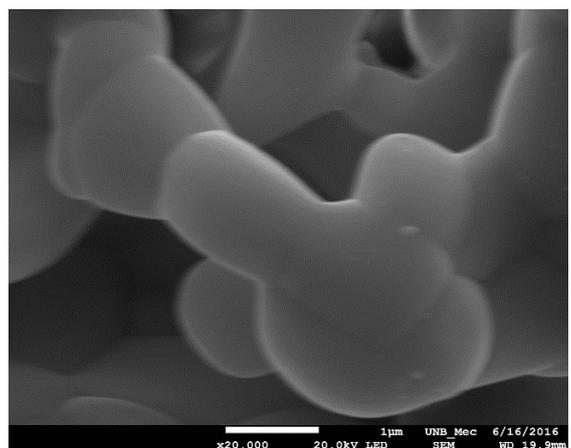
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.8 – Corpos de prova com visualizações aumentadas em 20000x.

Na análise do MEV também foi feito um mapa da distribuição de cada elemento no material em uma aproximação de 20000x através de um EDS (espectroscopia de energia dispersiva). Abaixo, na figura, encontram-se as imagens para cada amostra. Em (a) o $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ sintetizado por Pechini, em (b) $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ sintetizado por Precipitação Fracionada, em (c) $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$ sintetizado por Pechini e em (d) $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$ sintetizado por Precipitação Fracionada. Em vermelho está representado o Oxigênio, em verde a Céria, amarelo o Gadolína e roxo o samária. Este estudo permitia analisar a dispersão do material pela estrutura dos corpos de prova (DOMINGUES, 2009).

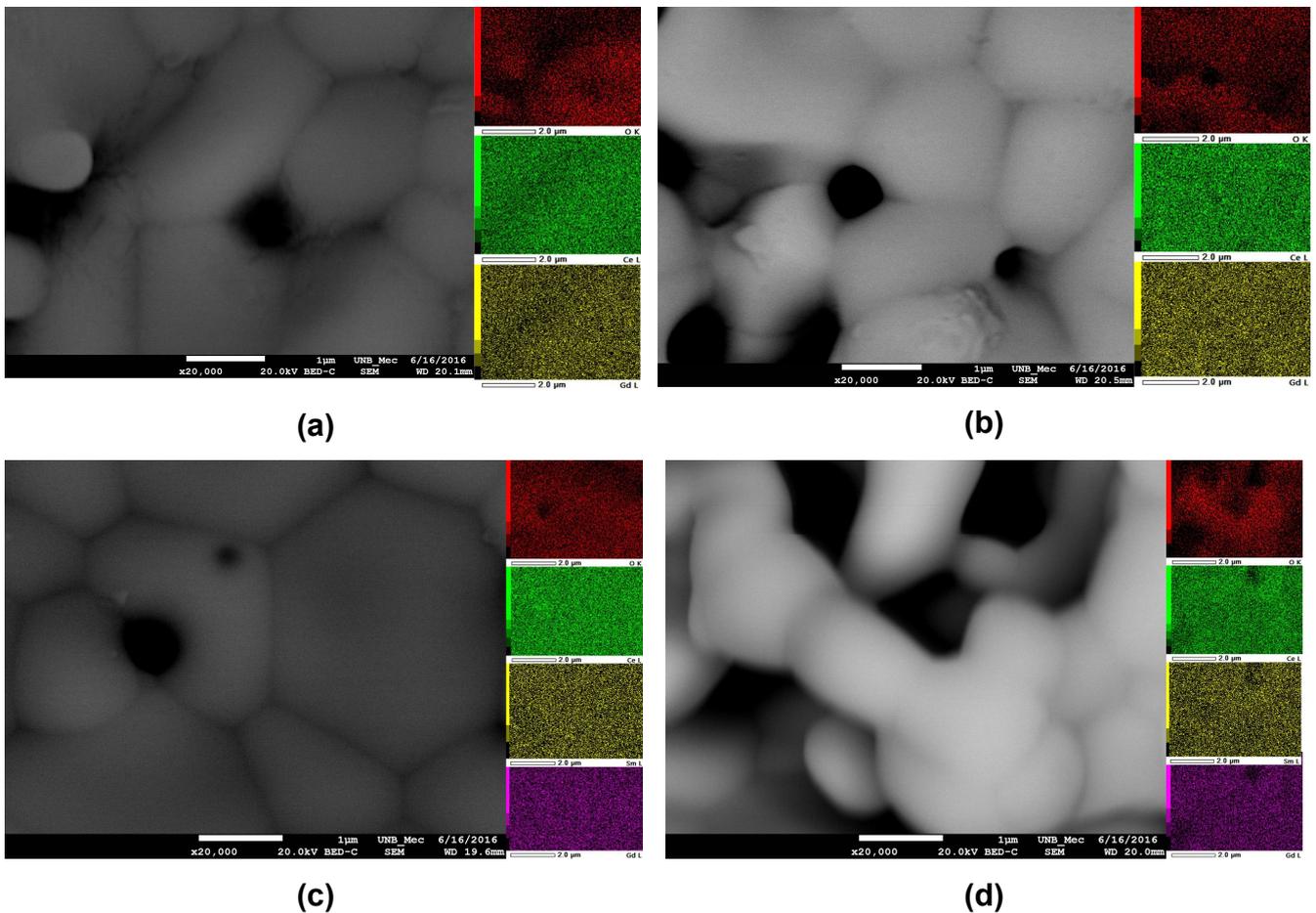


Figura 5.9 – Análise de dispersão dos elementos nos corpos de prova com visualizações aumentadas em 20000x.

Com a análise foi possível visualizar que houve perfeita a homogeneização dos dopantes na solução sólida do material, sem nenhuma área com uma maior aglutinação de elementos.

5.3.2 DENSIDADE APARENTE E TAMANHO DE GRÃO

Uma das propriedades do eletrólito sólido utilizado em uma célula do tipo SOFC é ter uma densidade relativamente alta (para este trabalho, ~92% da densidade teórica). Em outras palavras, o objetivo do trabalho é conseguir uma boa condutividade elétrica e um dos pontos necessários para que isso ocorra é um corpo de prova compactado com o menor número possível de poros após a sinterização (BARBOSA, 2006). A baixa densidade acarreta na alta porosidade que resulta em um bloqueio dos portadores de carga, sendo assim os poros podem ser considerados falhas no eletrólito (ARAKAKI, 2010). A tabela 5.2 abaixo mostra as densidades das amostras medidas das amostras, bem como o tamanho médio dos grãos. O tamanho de grão foi estimado pelo método do intercepto com o auxílio do software ImageJ de livre acesso. A densidade foi obtida pelo método de Arquimedes com imersão dos corpos de prova em água destilada.

Tabela 5.2 – Valores de densidade de Arquimedes com porcentagem da teórica e tamanho médio do grão.

Amostra	Densidade Aparente (g/cm³)	Porcentagem da Densidade Teórica (%)	Tamanho Médio do Grão (μm)
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O ₂ de Precipitação Fracionada	5.22	73	3.00
Ce _{0.8} Gd _{0.18} Sm _{0.02} O ₂ de Precipitação Fracionada	4.91	68	1.78
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O ₂ de Pechini	6.33	88	2.12
Ce _{0.8} Gd _{0.18} Sm _{0.02} O ₂ de Pechini	6.58	92	1.69

Como o objetivo do trabalho era obter corpos de prova com densidade igual ou superior à 92% a amostra que mais se aproximou ao objetivo foi a amostra de Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O₂ de Pechini com uma densidade igual a 92%. As demais densidades medias não apresentaram um comportamento tão satisfatório,

evidenciando que amostras obtidas pelo método precipitação, nas condições de processamento impostas, confere alta porosidade aos materiais. Cabe ressaltar que a literatura reporta que a dopagem da ceria dopada com com gadolínio é de difícil densificação (VENKATESH, V., KUMAR, V. P. e KISTAIAH, P., 2015). Podemos inferir destes resultados que adições de samaria, mesmo em pequenas quantidades, modifica o tamanho de grão da ceria dopada e ajuda a obter melhores densidades após sinterização.

Os valores mais baixos de densidade das amostras de precipitação fracionada podem ser explicados por existirem muitos aglomerados e estes, por consequência, terem tamanhos mais expressivos. O exemplo da diminuição dos aglomerados pode ser mostrado abaixo pela análise dos pós de $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ sem moagem realizadas por microscopia na figura 5.10 que apresenta os materiais sintetizado por precipitação fracionada com aglomerados de tamanhos maiores e os de Pechini menores.

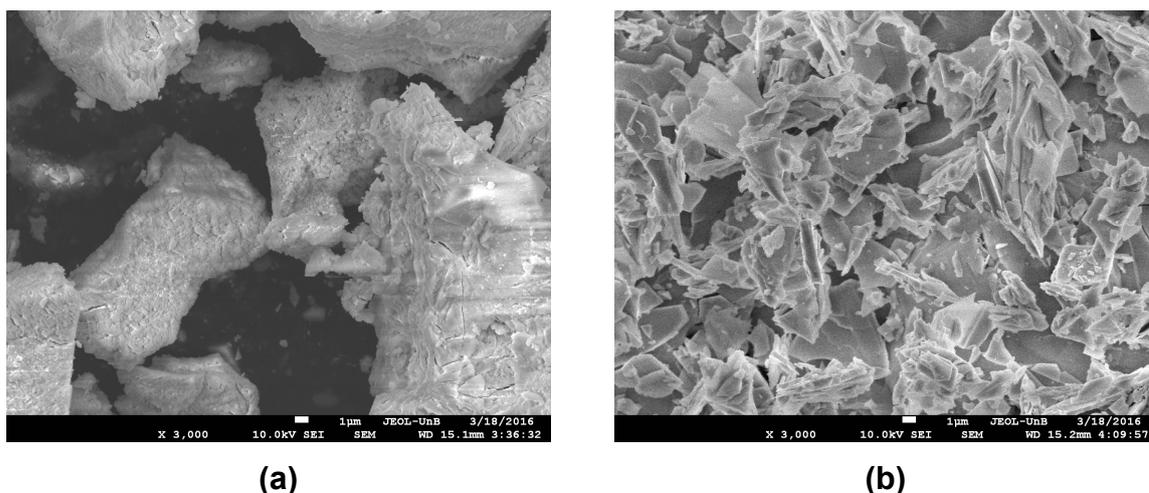


Figura 5.10 – Pó de $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ sem moagem aumentadas em 3000x.

Dentre os fatores que influenciam na densidade está o tamanho dos aglomerados e a área superficial específica (FERKEL e HELLMIG, 1999), sendo o tamanho dos aglomerados os que apresentam maior influência, pois nos aglomerados apresentam-se interações que não são apenas de ligações de Van der Waals, ocorrendo ligações fortes nos pescoços que precisam de uma grande força de cisalhamento para serem quebradas. Por outro lado, sem as aglomerações, ocorre apenas as forças de Van der Waals, que estão unidas por ligações fracas, que permitem os grãos deslizarem uns em relação aos outros, ocupando os espaços

vazios, aumentando a densidade de empacotamentos e conseqüentemente a densidade relativa das amostras e diminuição dos tamanhos dos grãos (BEDEKAR, et al, 2008).

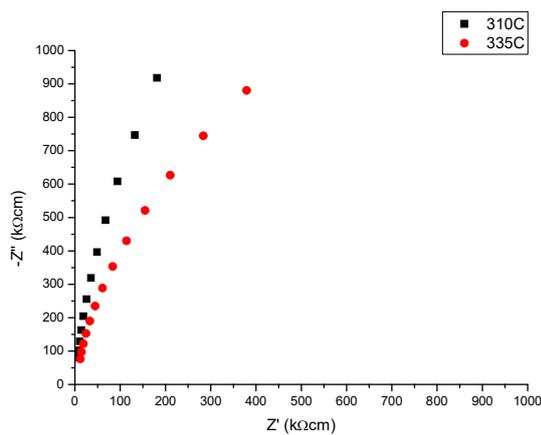
Para que houvesse um maior aumento na densidade das amostras, seria necessário a diminuição dos aglomerados, diminuindo a área reativa e fazendo com que os estágios da sinterização ocorressem em temperaturas mais altas, comprometendo a densidade (FERREIRA, 2012).

5.3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

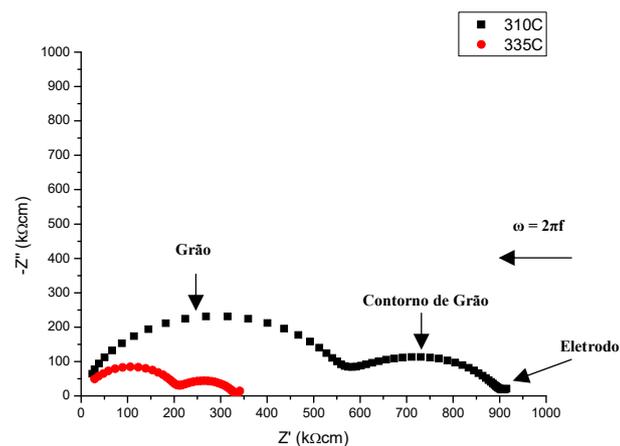
5.3.3.1 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS ESPECTROS OBTIDOS NO TRABALHO

Esta análise foi feita para estudar o comportamento elétrico das amostras em estudo em função da temperatura. A técnica é capaz de separar a resistividade do grão e do contorno de grão da condutividade total. Foram feitas medidas de impedância na faixa de 235°C à 385°C para que fosse conduzido o cálculo das resistividades, condutividade e finalmente as energias de ativação.

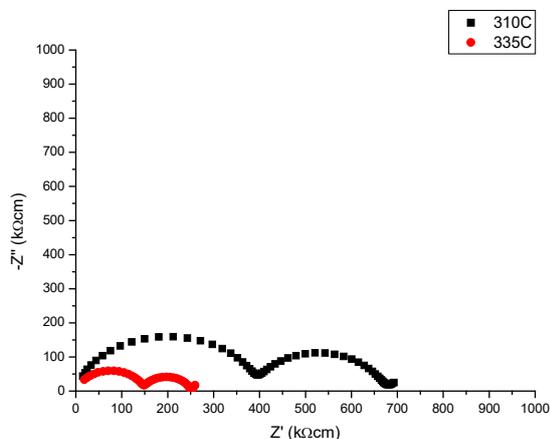
A resistividade foi encontrada a partir da equação $\rho = R.A / L$ ($K\Omega cm^{-1}$), em que A (cm^2) é a área, L (cm) a espessura do corpo de prova e R ($k\Omega$) a resistência obtida através dos semicírculos de Nyquist (CAJAS, 2012), para cada amostra. A figura 5.10 abaixo apresenta os diagramas de impedância nas temperaturas de 310°C e 335°C para os corpos de prova sinterizados, onde (a) é uma amostra de $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ obtida por precipitação controlada, (b) uma amostra de $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$ por precipitação controlada, (c) amostra $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ por obtida pelo método Pechini e (d) amostra $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$ obtida pelo método Pechini.



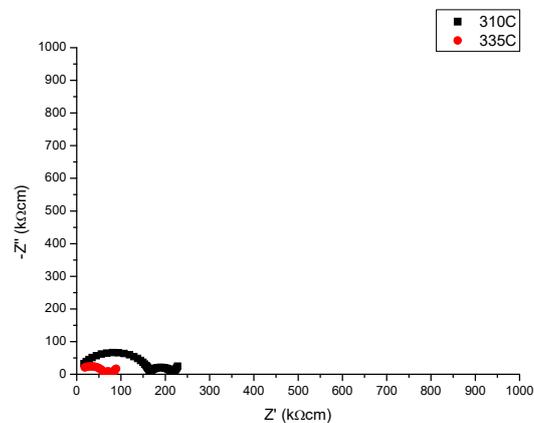
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.10 – Espectros das amostras de precipitação fracionada à 310°C e 335°C, onde estão por precipitação fracionada (a) $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ e (b) $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$; por Pechini (c) $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ e (d) $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$

Os espectros de impedância, na faixa de frequência estudada, permitem a observação dos componentes resistivos do eletrólito, onde a seta dada por ω , representa o aumento da frequência angular (IRVINE, 1999). O semicírculo de alta frequência representa o aporte do resistivo do grão, o de média frequência representa o aporte resistivo do contorno do grão e o de baixa o eletrodo que não é abordado no trabalho (BHARTI E SINHA, 2011), (IRVINE, SINCLAIR e WEST, 1990).

Podemos observar no espectro da figura 5.10(a) que as resistividades das amostras são tão elevadas que não dá para comparar com as demais amostras na mesma escala.

Em todas as amostras se pode notar a presença dos dois semicírculos bem definidos (contribuição resistiva do grão e do contorno de grão), exemplificados na figura 5.10(b), esta diferenciação permite correlacionar a microestrutura do material (tamanho de grão, porosidade, segundas fases, dopagens, etc.) com o comportamento elétrico do material. Da figura 5.10 podemos notar que o semicírculo atribuído às componentes resistivas do grão são levemente maiores que as do contorno do grão.

Comparando amostras obtidas pelo mesmo método de síntese, podemos notar que a adição de samária melhora o comportamento elétrico das cerâmicas em estudo, fato evidenciado pela grande queda na resistividade. Comparando os diagramas de amostras com a mesma composição e obtidas por diferente método de síntese figura 5.10 (b) e (d), por exemplo, podemos notar que houve diminuição da resistividade com aumento da densidade aparente. Este fato pode ser explicado, pois uma maior densidade acarreta uma menor porosidade, e a porosidade é considerado um fator que bloqueia os portadores de carga (LAPA, 2008),

Finalmente, podemos observar também o comportamento termicamente ativado das amostras que é evidenciado pelos espectros apresentados na figura 5.10 acima onde a resistividade diminui à medida que há aumento da temperatura. Em todas as amostras apresentadas houve o mesmo comportamento de diminuição de resistência à medida que havia aumento de temperatura, comportamento encontrado nos demais trabalhos e pesquisas encontradas em literatura (ARAKAKI, 2010; VENKATESH, V., KUMAR, V. P. e KISTAIAH, P., 2015; FERREIRA, 2012; e PÉREZ-COLL, SÁNCHEZ-LÓPEZ e MATHER, 2010).

Na figura 5.11 é mostrado a comparação dos espectros na maior temperatura analisada de 385°C. Da figura é possível observar que não há mais presença de um semicírculo completo da contribuição do grão (alta frequência). Ou seja, nesta temperatura o grão passa a apresentar menor resistividade e consequentemente maior condutividade devido a diminuição do efeito de bloqueio dos transportadores de carga (FERREIRA, 2012). Podemos destacar também que a amostra CeGd-PF, que teve uma resistividade muito alta, fora da escala de utilizada para comparação, evidenciando que esta amostra é a mais resistiva, e consequentemente a menos condutora das amostras em estudo.

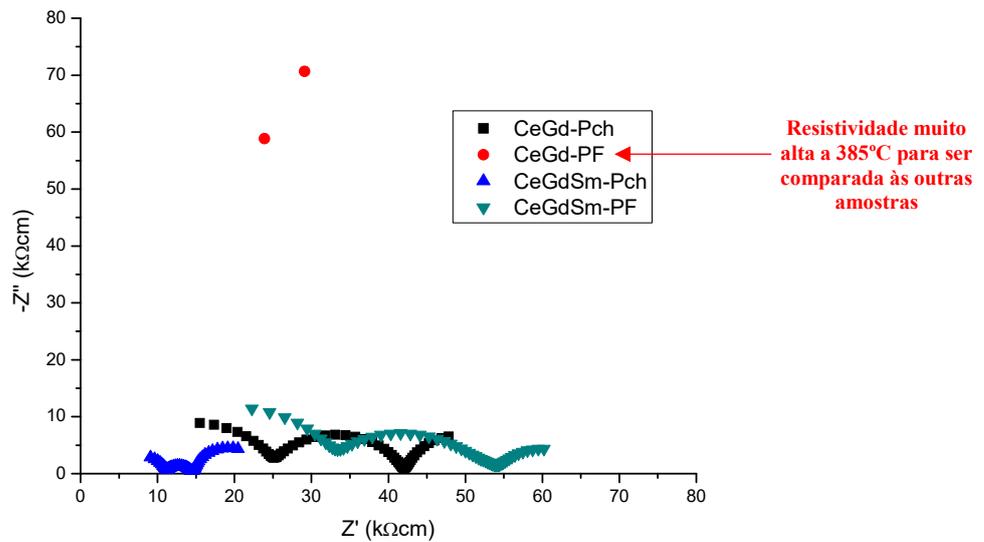


Figura 5.11– Espectros das amostras à 385°C

Alguns trabalhos reportados na literatura (MARTINEZ, 2013; TSCHÖPE, KILASSONIA, & BIRNINGER, 2004) relacionam a importância da morfologia dos grãos e dos contornos de grão, como também o tamanho do grão e a distribuição dos íons dopantes durante a sinterização para obter um material que seja bom condutor de íons. Outros fatores de importância são o método de síntese, e o processamento cerâmico, que mostraram ser determinantes para o bom comportamento elétrico do material cerâmico.

5.3.3.2 CÁLCULO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Os estudos dos espectros de impedância característicos das amostras ocorreram nas seguintes temperaturas 210°C, 235°C, 260°C, 285°C, 310°C, 335°C, 360°C e 385°C. O comportamento à 600°C foi analisado através da aproximação conseguida através de linearização do gráfico de Arrhenius descrito mais a frente. Através deles foi possível se encontrar as condutividades das amostras. Pela resistividade foi então analisada a condutividade dos materiais através do seu inverso e traçada a curva de condutividade. Um exemplo desta curva é a curva de condutividade total, presente na figura 5.12 abaixo:

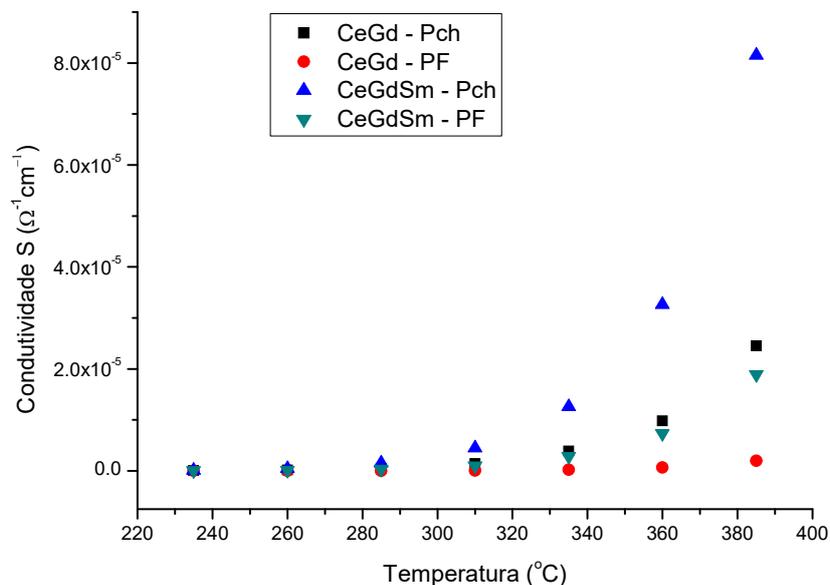


Figura 5.12 – Condutividade elétrica total das amostras estudadas

Através da figura 5.12 é visto que a condutividade total das amostras tem um comportamento, entre 235°C e 285°C, semelhante. Em temperaturas acima de 285°C, porém as amostras sintetizadas por Pechini tem aumentos mais abruptos de condutividade. A figura também mostra que o corpo de prova CeGdSm – Pch é o que apresenta melhor condutividade entre as quatro amostras, comportamento esperado ao ser comparado com literatura (ARABACI e SERIN, 2015; DUDEK et al. 2010).

Os valores da condutividade do grão, contorno de grão e total nas temperaturas de 260°C, 385°C e 600°C foram calculados e apresentados na tabela 5.3 abaixo. Pela tabela, é possível observar que os os valores de condutividade da amostra $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$ obtida pelo método Pechini são superiores às das demais amostras medidas, estando de acordo com o comportamento das curvas de impedância presentes na figura 5.11.

Tabela 5.3 – Condutividades do grão, contorno de grão e total nas temperatura de 260°C, 385°C e 600°C.

Amostra	Tam. Médio de grão (µm)	Densidade Relativa (%)	Condutividade Total S (x 10 ⁻⁸ Ω ⁻¹ cm ⁻¹)								
			Grão	C. de Grão	Total	Grão	C. de Grão	Total	Grão	C. de Grão	Total
			Temperatura (°C)								
			260			385			600		
CeGd PF	3.00	72.43	-	-	2.03	200	-	200	58745	-	58745
CeDgSm PF	1.78	68.17	55.67	89.84	34.40	3270	4450	1870	663000	740000	353000
CeGd Pch	2.12	87.74	81.54	112.25	472.33	4350	5620	2450	773000	1135000	452000
CeGdSm Pch	1.69	91.45	201.42	601.72	150.90	11600	27440	8150	2368000	5040000	1618000

- Valor aproximado por extrapolação

Comparando os valores presentes na tabela é possível ser visto o comportamento termicamente ativo do óxido, onde as condutividades das amostras vão aumentando à medida que a temperatura também aumenta.

Mais uma vez é explícita as maiores contudividades da amostra $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$ obtida pelo método Pechini, mostrando que a combinação do método de síntese com a dopagem tem um efeito positivo na condução. Analisando a tabela apresentada e comparando-lha com a literatura foi visto que os resultados estão de acordo com resultados reportados em trabalhos distintos anteriores (VENKATESH ET AL., 2004; MARTINEZ, 2013). A melhor condução das cerâmicas estudadas é dada pela solução sólida de cério, gadolínio e samário sintetizados por Pechini, por conseguirem estabilizar melhor a fase cúbica com os vazios de oxigênio necessários à condução elétrica.

Em seguida são apresentados os gráficos de Arrhenius, que foram plotados através do logaritmo na base dez da condutividade em função do inverso da temperatura absoluta.

Através dos gráficos de Arrhenius foi possível calcular a energia de ativação das amostras do processo com a linearização da equação (24) dada por:

$$\sigma = \sigma_0 e^{(-E_a/KT)} \quad (24)$$

Onde, σ é a condutividade, σ_0 o fator pré-exponencial, K a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e E_a a energia de ativação, que se deseja conhecer (CAJAS, 2012; MARTINEZ, 2013). Os gráficos de Arrhenius das

condutividades do grão, contorno de grão e total são apresentadas abaixo nas figuras 5.13, 5.14 e 5.15, respectivamente.

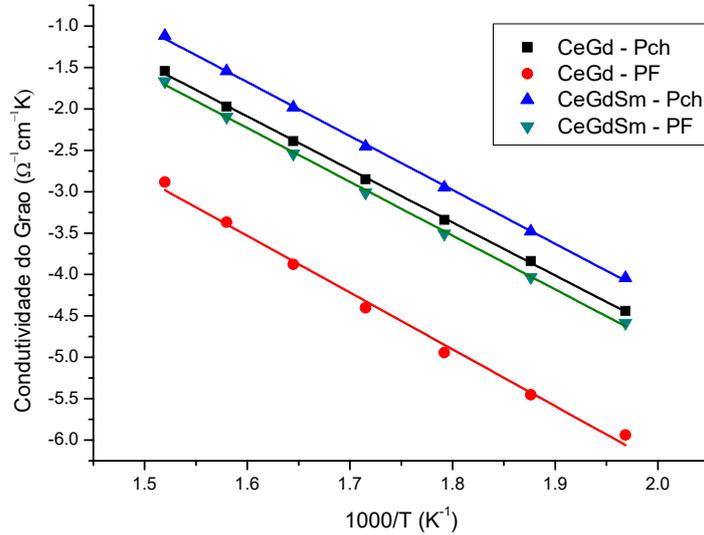


Figura 5.13 – Gráfico de Arrhenius da condutividade do grão das amostras

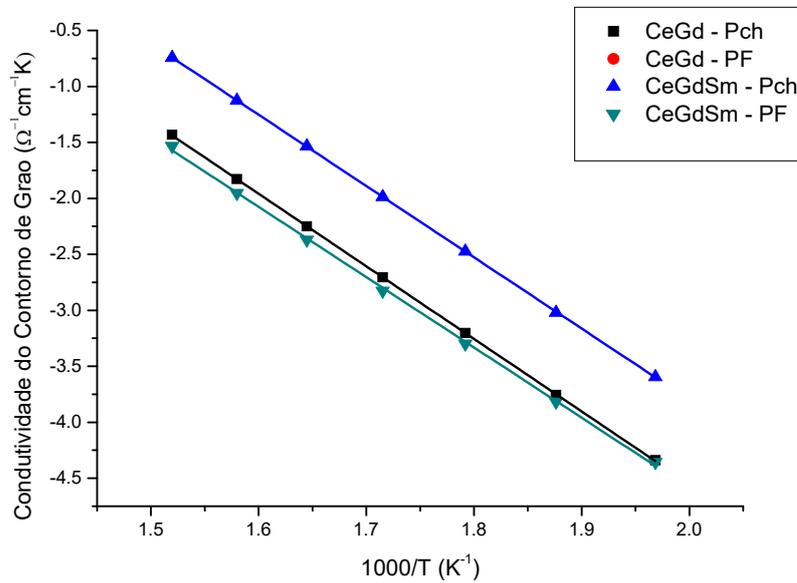


Figura 5.14 – Gráfico de Arrhenius da condutividade do contorno de grão das amostras

Não foi possível realizar análise por gráfico de Arrhenius para contorno de grão da amostra de $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ sintetizado por precipitação fracionada devido ao fato

do experimento de espectroscopia não ter fornecido dados de resistividade relativo ao contorno de grão desta amostra, não se conseguindo dados relativos à esta região apenas ao grão.

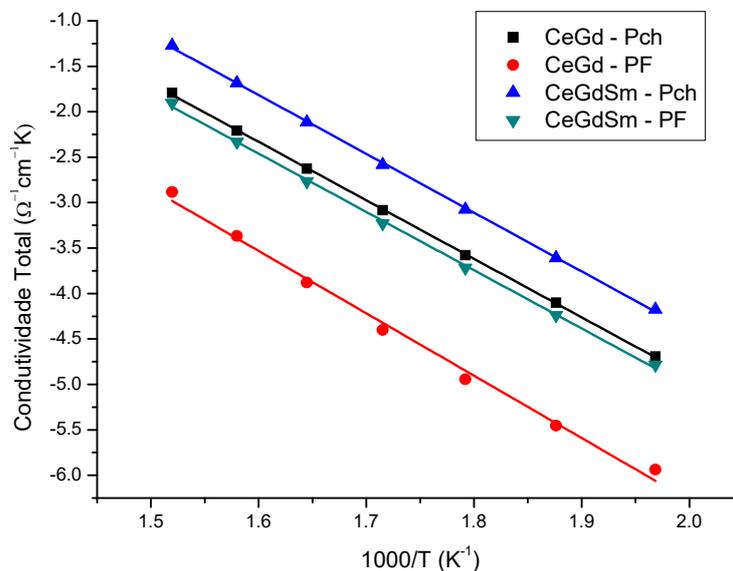


Figura 5.15 – Gráfico de Arrhenius da condutividade total das amostras

Os gráficos de Arrhenius apresentados mostram os comportamentos das condutividades para cada amostra. Tirando a amostra CeGd PF, nota-se que as demais amostras apresentam comportamento similar. Este comportamento é evidente em todas as faixas de temperatura. Pelas retas é possível ser visto, também, que as amostras por Pechini garantem uma maior condução, tendo um comportamento melhor ainda ao ser dopado com gadolínio juntamente ao samário.

Os gráficos de Arrhenius permitiram uma avaliação do comportamento da condutividade à 600°C após a linearização conferindo os valores adquiridos à 600°C (vide tabela 5.3) e da energia de ativação (tabela 5.4).

Pela linearização viu-se o aumento esperado de condutividade e com os seus valores encontrados foi possível observar o caráter termicamente ativado da condutividade do grão, contorno de grão e total das amostras. O atrelamento da condutividade com a temperatura pode ser interpretada como um aumento da mobilidade do íon oxigênio, levando em consideração que o número de portadores de carga não é alterado com o aumento da mesma (MUÑOZ, 2013).

Nos gráficos apresentados, os dados de todas as amostras apresentaram linearidade na faixa de temperatura estudada, o que permitiu determinar a energia de ativação a partir do grau de inclinação das retas ajustadas. Na maior parte dos gráficos as linearizações dadas pelas retas são aproximadamente paralelas, mostrando o mesmo mecanismo de condução (MARTINEZ, 2013). Este fato se confirma pelos valores de energia de ativação apresentados abaixo na tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Valores de energia de ativação para o grão, contorno de grão e total das amostras estudadas analisadas através do gráfico de Arrhenius

Amostra	Energia de ativação (eV)		
	Grão	Contorno de Grão	Total
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O ₂ por P. Fracionada	1.4	-	1.4
Ce _{0.8} Gd _{0.18} Sm _{0.02} O ₂ por P. Fracionada	1.3	1.2	1.3
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O ₂ por Pechini	1.3	1.3	1.3
Ce _{0.8} Gd _{0.18} Sm _{0.02} O ₂ por Pechini	1.3	1.3	1.3

Mais uma vez as curvas de Arrhenius da amostra de Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂ sintetizado por precipitação fracionada para o contorno de grão não apresentou resultados satisfatórios, sendo impossibilitado o cálculo da inclinação da reta de linearização utilizada no cálculo de energia de ativação do contorno de grão. Isto ocorreu provavelmente devido às falhas presentes devidas à grande porosidade da amostra.

Os valores de energias de ativação que estavam por volta de 1.2 eV, obtidos a partir do ajuste linear dos gráficos de Arrhenius, estão de acordo com os valores tipicamente reportados em literatura e espermentados por Venkatesh et al (2014), que teve um intervalo de variação de 1.18 eV – 1.28 eV e por Fu (2008), que obteve valores semelhantes em seus experimentos. Estes valores são adequados para condutores de íons oxigênio, como é o caso de eletrólitos baseados em zircônia

estabilizada com ítria que também apresentam valores próximos a ~1 eV – 1.2 eV (VENKATESH et al, 2014).

Apesar disso as energias encontradas não podem ser analisadas para que seja feita uma relação do tipo de dopante para cada processo com relação a menor energia de ativação, a única afirmação que pode ser feita é a de que o comportamento delas ocorre de forma semelhante (DOMINGUES, 2009). As possíveis razões podem estar relacionadas as diferentes microestruturas dos materiais (FERREIRA 2012).

Abaixo na tabela 5.5 é apresentada uma comparação entre os valores de condutividade total encontrados à 600°C para os diversos estudos realizados e vistos em revisão bibliográfica com os valores encontrados no estudo deste trabalho.

Tabela 5.5 – Comparação de valores de condutividade conseguidas à 600°C

Amostra	Condutividade Total S (x 10⁻³ Ω⁻¹cm⁻¹)	Fonte
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O ₂ por P. Fracionada	0.58	Autor
Ce _{0.8} Gd _{0.18} Sm _{0.02} O ₂ por P. Fracionada	3.53	Autor
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O ₂ por Pechini	4.52	Autor
Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O₂ por Pechini	16.18	Autor
Ce _{0.9} Gd _{0.1} O ₂	18.00	Ferreira, 2012
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O ₂	>15.00	FCM, 2008
Ce _{0.85} Sm _{0.15} O ₂	>15.00	FCM, 2008
Ce _{0.6} Gd _{0.2} Sm _{0.2} O ₂	11.00	Ramesh e Reddy, 2009

Pela tabela 5.5 foi visto que a amostra que mais se aproxima à condutividade dos eletrólitos de óxido sólido baseados em céria dopada existentes nas demais pesquisas foi a Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O₂ sintetizada por Pechini. Logo, comparando-se com a literatura o material de melhor comportamento trabalhado como já era de se esperar é o Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O₂ sintetizada por Pechini.

CAPÍTULO 6

Conclusões

Foi visto que o método Pechini em comparação com o método de precipitação fracionada é mais eficaz, considerando as etapas de processamento cerâmico impostas, como técnica de produção de céria dopada com gadolínia e na co-dopagem do gadolínia e samária. A difratometria de raios-X confirmou que ocorreu a perfeita dopagem da céria na forma de solução sólida.

A microscopia eletrônica de varredura feita nas amostras compactadas e sinterizadas mostrou de forma qualitativa a porosidade em cada material. Apresentando porosidades elevadas nas amostras obtidas pelo método de precipitação fracionada e sem adição de samário. Para amostras obtidas pelo método de Pechini com adição de samário obteve-se uma melhor densificação do material após a sinterização, avaliação indicada pela menor porosidade visualizada. Concluindo assim que os melhores resultados, amostras menos porosas, são obtidos por amostras obtidas pelo método Pechini nas condições de processamento impostas.

O comportamento da densificação dos compactados foi avaliado pela análise da densidade usando o princípio de Arquimedes. A amostra $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$ obtida pelo método Pechini foi a que apresentou maior densidade, estando em concordância com o observado por MEV.

Todas as amostras analisadas através da espectroscopia de impedância tiveram semicírculos regulares o que possibilitou a análise dos semicírculos de Nyquist, permitindo correlacionar as propriedades de microestrutura (grão e contorno de grão) com as propriedades elétricas do material e assumir seus comportamentos como dois circuitos RC em série.

A análise da espectroscopia evidenciou uma maior condutividade de grão na amostra $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_2$ por Pechini, com menor resistência e conseqüentemente uma maior condutividade do material.

Foi constatado o efeito do método de síntese e a adição de dupla dopagem no óxido de cerio, sendo assim adições de gadolínia e samária modificam de forma benéfica a sinterabilidade e a condutividade dos eletrólitos sólidos baseados em ceria para aplicações em células combustíveis de óxido sólido SOFCs.

CAPÍTULO 7

Sugestões para trabalho futuro

Para os próximos trabalhos e usando a literatura como inspiração sugere-se os seguintes assuntos para o futuro:

- 1) Utilizar durante o processo diferentes cronogramas de sinterização para averiguar qual o melhor;
- 2) Variar porcentagens de dopantes;
- 3) Variar tipo de moagem e especificações de compactação.

Este trabalho também pode dar continuidade realizando-se análises que não conseguiram entrar no de agora:

- 1) Espectroscopia no infravermelho para investigação do material contido nos corpos de prova a fim de confirmar a dopagem na síntese;
- 2) Espectroscopia de Fluorescência de Raios-x, para determinação das espécies químicas das amostras, servindo como comparação para a espectroscopia no infravermelho.

CAPÍTULO 8

Referências Bibliograficas

ARABACI, A., & SERIN, Ö. (2015). Characteristics of Samaria-Doped Ceria Prepared by Pechini Method, 128(2), 118–121. <http://doi.org/10.12693/APhysPolA.128.B-118>

ARAKAKI, A. R. (2014). Estudos da Síntese e Processamento de Compósitos de Óxido de Níquel-Céria Dopada Utilizados como Anodo de Células Combustíveis de óxido Sólido de Temperatura Intermediária (IT-SOFC). Universidade de São Paulo.

ARAKAKI, Alexandre Rodrigo. Obtenção de cerâmicas de céria - samária - gadolína para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido (SOFC). 2010. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

ARICO, E. M.; RANCO, Egberto G. ; LINARDI, Marcelo . Células de Energia. Revista de Química Industrial, Rio de Janeiro, p. 07 - 13, 08 jan. 2001.

ASSIS, André Koch Torres; HERNANDES, Julio Akashi. A repulsão coulombiana não explica o fenômeno da explosão de fios. Acta Scientiarum, Maringa, v. 20, n. 2, p.1077-1078, jan. 1999.

BARBOSA, VALMAR CARNEIRO ; BREITSCHAFT, ANA MARIA SENRA. Revista Brasileira de Ensino de Física, 2006, Vol.28(1), pp.115-122

BEDEKAR, V., CHAVAN, S.V., GOSWAMI, M., KOTHİYAL, G.P., TYAGI, A.K.; Dilatometric Studies on Nano-Crystalline ceria: Powder Properties-sintering correlation. Journal of Alloys and Compounds, 459, 477-480, 2008

Bharti, C., & Sinha, T. P. (2011). Electrical analysis of a newly synthesized rare earth double perovskite oxide : Physica B: Physics of Condensed Matter, 406(3), 624–627. <http://doi.org/10.1016/j.physb.2010.11.061>

Bharti, C., & Sinha, T. P. (2011). Electrical analysis of a newly synthesized rare earth double perovskite oxide : Physica B: Physics of Condensed Matter, 406(3), 624–627. <http://doi.org/10.1016/j.physb.2010.11.061>

BRUNATTO, S. F. (2000). Estudo E Desenvolvimento Do Processo De Sinterização De Compactados De Ferro Com Enriquecimento Superficial Simultâneo De Elementos De Liga E Em Descarga Eletrica De Cátodo Oco. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.

CAJAS D., P.C (2012) Determinação da Condutividade Iônica de Eletrólitos Sólidos à Base de ZrO₂:3%mol Y₂O₃ Co-dopada com um Concentrado de Terras Raras. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas. Publicação ENM.DM-181A/2012 Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade de Brasília. Brasília DF, 108p.

CALLISTER, W. D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

CAMERINI, R. V. (2013). Desenvolvimento de Comósitos Cerâmicos Laminares à Base de Alumina e Zircônia. Universidade do Rio Grande do Sul.

CAVASOTTO, T. Obtenção e caracterização de óxido de cério, obtido a partir da decomposição térmica do tris(8-hidroxiquinolinato)cério(iii). 2015. 117 f. Dissertação (Mestrado). – Curso de Tecnologia e processos químicos e Bioquímicos, Química, Universidade Federal Tecnológica do Paraná, Pato Branco, 2015.

DIAS, M. C. F., MUCCILLO, E. N. S., & PAULO, S. (2013). Microestrutura e condutividade elétrica do eletrólito sólido de céria-20 %, 59, 522–532.

DOMINGUES, S. (2009). Adicionar ao Meu Espaço Síntese e caracterização da cerâmica "Ti IND. x"("Sm IND. 0,2"Ce IND. 0,8') IND. (1-x)"O IND. (2-Б) para aplicação como anodo em células a combustível de óxido sólido. Universidade Estadual Paulista.

DORF, R. C., & SVOBODA, J. A. (2012). Introdução aos circuitos elétricos, 8ª Ed. Rio de Janeiro: LTC.

DUDEK, M., RAPACZ-KMITA, A., MROCZKOWSKA, M., MOSIAŁEK, M., & MORDARSKI, G. (2010). Electrochimica Acta Co-doped ceria-based solid solution in the $CeO_2 - M_2O_3 - CaO$, $M = Sm, Gd$ system, 55, 4387–4394. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.039>.

DUTRA, L. M. (2007). SÍNTESE DE PÓS DE BiFeO₃. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.

FERKEL, H., HELLMIG, R.J.; Effect of nanopowder deagglomeration of the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and thesis sintering behavior. Nano Structured Materials, Vol. 11, No. 5, pp. 617-622, 1999

FERREIRA, G. B. P. (2012). Estudo da Sinterização de Eletrólito sólido de céria dopada com gadolína. Universidade do Rio Grande do Norte.

FERREIRA, Reginaldo. Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada. 2011. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

FLORIO, D. Z. de; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S. e MUCCILLO, R.. Materiais cerâmicos para células a combustível. Cerâmica. 2004, vol.50, n.316, pp. 275-290. ISSN 1678-4553.

FONSECA, F.C.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R.. Analysis of the formation of $ZrO_2:Y_2O_3$ solid solution by the electrochemical impedance spectroscopy technique. Solid State Ionics, v. 149, n. 3/4, p. 309-318, 2002.

Fu, Y. (2008). Microwave-induced combustion synthesis and ionic conductivity, 34, 2051–2057. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.07.026>

FU, Y.-P., Chen, S.-H., & Huang, J.-J. (2010). Preparation and characterization of $Ce_{0.8}M_{0.2}O_{2-\delta}$ ($M=Y, Gd, Sm, Nd, La$) solid electrolyte materials for solid oxide fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, 35(2), 745–752. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.10.093

FUEL CELL MATERIALS (FCM). Ceria-Based Electrolytes. 2008. Disponível em: <[http://www.fuelcellmarkets.com/content/images/articles/Cerias_07-08\(9\).pdf](http://www.fuelcellmarkets.com/content/images/articles/Cerias_07-08(9).pdf)>. Acesso em 13 jul. 2016

GODINHO JUNIOR, Mario. Síntese e Caracterização da Céria Dopada com Gadolínio para Uso em Células Combustíveis. 2007. 102 f. Tese (Doutorado) - Curso de Físico Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

HERNÁNDEZ, T., Parra, S. De, Ibarra, J., & Kharisov, B. (2012). Sol – gel based Pechini method synthesis and characterization of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite $0.1 \leq x \leq 0.5$. Powder Technology, 229, 290–293. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.057>

IRVINE, J. T. S., SINCLAIR, D. C., & WEST, A. R. (1990). Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. Advanced Materials, 2(3), 132–138. doi:10.1002/adma.19900020304

LAPA, C. M.; Caracterização elétrica de eletrólitos baseados em céria nano e microcristalinos para pilhas a combustível, Tese, Universidade Federal de São Carlos, 2008

LIMA, N. A. (2014). SÍNTESE DO ÓXIDO SEMICONDUTOR ZnO PELO MÉTODO DE PECHINI. UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS.

LINARDI, Marcelo; ARICÓ, Eliana M.; FRANCO, Egberto G.. Células de Energia. Revista de Química Industrial, Rio de Janeiro, v. 69, n. 717, p.7-13, jan. 2001.

LORENZI, Bruno Rossi. Em Busca de Alternativas Energéticas: Estudo sobre as Pesquisas em Células Combustíveis no Brasil. 2012. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência, Tecnologia e Sociedade, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

MARCHI, J. (1999). ESTUDO OE SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE NITRETO DE SILÍCIO UTILIZANDO-SE COMO ADITIVOS ÓXIDOS DE CÉRIO E ALUMÍNIO. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO.

MARTÍNEZ, J. M. G. (2013). Obtenção De Eletrólitos Sólidos Com Composição $\text{Ce}_{0,8}\text{gd}_{0,2}\text{o}_{1,9}$, Para Aplicações Em Células A Combustível. Universidade De Brasília.

MARTINS, José Vinicius et al. Determinação de Ácido Acético em Amostra de Vinagre Adulterada com Ácido Clorídrico - Um Experimento Integrado de Titulação Potenciométrica e Condutométrica. Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 3, p.755-758, fev. 2010.

MENCH, Matthew M.. Fuel Cells: Engines. New Jersey: Wiley, 2008. 515 p.

MUÑOZ M., R. A. (2013). Microestrutura e Propriedades Elétricas da Zircônia Dopada Com Óxidos Mistos De Terras Raras Para Aplicação Como Eletrólito Sólido Em Sensores De Oxigênio. Tese de Doutorado em Sistemas Mecatrônicos, Publicação ENM.DM- 06A/13, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 134 p.

OSAWA, Cibele Cristina; GONÇALVES, Lireny Ap. Guaraldo. Titulação Potenciométrica Aplicada na Determinação de Ácidos Graxos Livres de Óleos e Gorduras Comestíveis. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005. 7 p.

PAPINI, C. J.; NETO, R. M. L. (2006) Análise granulométrica de pós metálicos por difração de laser via seca. 17º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

PÉREZ-COLL, D., SÁNCHEZ-LÓPEZ, E., & MATHER, G. C. (2010). Influence of porosity on the bulk and grain-boundary electrical properties of Gd-doped ceria. *Solid State Ionics*, 181(21-22), 1033–1042. <http://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.06.006>

RAMESH, S., & REDDY, C. V. (2009). Electrical Properties of Co-Doped Ceria Electrolyte, 115(5), 0–4.

REY J. F. Q. e MUCCILLO, E. N. S. Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-íttria. *Cerâmica*, Set 2002, vol.48, no.307, p.157-162. ISSN 0366-6913.

ROCHA, R. A., & MUCCILLO, E. N. S. (2003). Physical and chemical properties of nanosized powders of gadolinia-doped ceria prepared by the cation complexation technique. *Materials Research Bulletin*, 38(15), 1979–1986. doi:10.1016/j.materresbull.2003.09.025.

RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E., Síntesis de óxidos de interés industrial En: Colombia 2013. ed: SAMAVA ISBN: 9-789584-623119 v. 100 pags. 300

SHARAN, A.. Grain Size measurement. 2014. Disponível em: <<http://www.engr.mun.ca/~asharan/>>. Acesso em: 12 jul. 2016.

SUBARAMAINIAN, N. S., RAMALINGAM, R., & VIJAYARAGHAVAN, AND M. (2015). Preparation and characterization of ceria magnesium aluminate nano powder for thermal barrier application, 012101. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/73/1/012101>

US Research NANOMATERIALS. XRD Nano-Powders. 2011. Disponível em: <<http://www.us-nano.com/home>>. Acesso em: 12 jul. 2016.

VENCESLAU, F. (2012). Comparação entre os métodos de Pechini e da Poliacrilamida para a obtenção de uma nanocerâmica. CENTRO UNIVERSITÁRIO FUNDAÇÃO SANTO ANDRÉ.

VENKATESH, V., KUMAR, V. P., & KISTIAIH, P. (2015). Thermal and Electrical properties of $Ce_{0.8-x}Gd_xSm_{0.2}O_{2-\delta}$ materials for SOFC applications, 1997–2004. <http://doi.org/10.1007/s11581-015-1383-5>

VILLAS-BÔAS, Lúcia Adriana. Nano céria dopada com gadolínia: condutividade elétrica e correlação com a micro e nanoestrutura. 2013. 246 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

XU, H. M., YAN, H. G., & CHEN, Z. H. (2008). Low-temperature combustion synthesis and sintering of nanosized $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$ powders. *Materials Characterization*, 59(3), 301–305. doi:10.1016/j.matchar.2007.01.017

YOSHIMURA, H., MOLISANI, A. ., Narita, N. ., Gonçalves, M. ., & Campos, M. . (2007). Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por meio de mistura de pós

com aditivos do sistema MgO-Y₂O₃-CaO (Low cost partially-stabilized zirconia ceramic produced by powder mixing. Cerâmica, 53, 116–132.