



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

# SINTERIZAÇÃO DE $CE_{1-x}EU_xO_{2-(x/2)}$ PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO SÓLIDO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE TEMPERATURAS INTERMEDIÁRIAS

Ana Karolina Bezerra de Souza

Orientador: Antonio Eduardo Martinelli

Dissertação n.º 68 /PPGCEM

Natal – RN

2010

**ANA KAROLINA BEZERRA DE SOUZA**

**SINTERIZAÇÃO DE  $CE_{1-x}EU_xO_{2-(x/2)}$  PARA APLICAÇÃO COMO  
ELETRÓLITO SÓLIDO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE  
TEMPERATURAS INTERMEDIÁRIAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Antonio Eduardo Martinelli

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial Especializada  
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Souza, Ana Karolina Bezerra de.

Sinterização de  $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-(x/2)}$  para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível de temperaturas intermediárias / Ana Karolina Bezerra de Souza. - Natal, 2011.

75 f. : il.

Orientador: Prof. Antonio Eduardo Martinelli

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

1. Materiais cerâmicos - Dissertação. 2. Sinterização – Métodos dos precursores poliméricos - Dissertação. 3. Eletrólitos – Dissertação. 4. Células a combustível de óxido sólido – Dissertação. I. Martinelli, Antonio Eduardo. II. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
SISTEMA INTEGRADO DE GESTÃO DE ATIVIDADES ACADÊMICAS

EMITIDO EM 13/12/2010 08:10



## DECLARAÇÃO

Declaramos, para os devidos fins, que o aluno **ANA KAROLINA BEZERRA DE SOUZA** foi aprovado(a) na DEFESA de DISSERTAÇÃO em PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS do Curso de MESTRADO, no dia 13/12/2010, no(a) Auditório do CCET, UFRN, cuja banca examinadora fora constituída pelos professores:

Doutor (a) ANTONIO EDUARDO MARTINELLI  
(Presidente)

DULCE MARIA DE ARAUJO MELO  
(Interno)

RUBENS MARIBONDO DO NASCIMENTO  
(Interno)

Doutor (a) MARCELO ORNAGHI ORLANDI  
(Externo à Instituição)

A sua DISSERTAÇÃO intitulou-se:

**Sinterização de  $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-(x/2)}$  para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível de temperaturas intermediárias**

*Esta declaração não exclui o aluno de efetuar as mudanças sugeridas pela banca nem vale como outorga de grau de MESTRADO, de acordo com o definido na Resolução 072/2004-CONSEPE.*

Natal, 13 de Dezembro de 2010.

WILSON ACCHAR  
COORDENADOR(A) PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Dedico este trabalho aos meus pais, Fátima e Geraldo,  
Às minhas irmãs, Klarissa e Gabriela,  
E ao meu namorado, Ewerton Ferreira,  
Pela força e amor.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pela coragem de prosseguir com fé, saúde e determinação.

Agradeço à minha família pelo apoio, confiança e carinho.

Ao meu ex-mestre, hoje amigo e grande incentivador Tércio Graciano Machado.

Ao meu orientador Prof. Antonio Eduardo Martinelli, pela confiança, apoio e orientação concedidos durante a realização deste trabalho.

À professora Dr<sup>a</sup> Dulce Maria de Araújo Melo, pela amizade, incentivo e ensinamentos.

A todos os professores do PPGCEM, pelos conhecimentos transmitidos.

Às minhas companheiras de pesquisa, Juliana Pivotto e Caroline Gomes, pelo companheirismo e apoio durante a realização deste trabalho.

Aos amigos do LabSIN, LabTAM e LabCIM pelos momentos de descontração e de trocas de ideias. Em especial, à Flávia e Asenete que se tornaram minhas grandes amigas e incentivadoras.

A Daniel Macedo e a Grazielle Lopes pela ajuda na discussão e interpretação dos resultados.

A Capes Projeto Pró-Engenharias, pela bolsa de mestrado concedida.

Souza, Ana Karolina Bezerra de. **Sinterização de  $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-(x/2)}$  para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível de temperaturas intermediárias.** 2011. Dissertação (Mestrado) - UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Processamento de materiais a partir do pó. Linha de Pesquisa: Materiais cerâmicos, Natal – RN, Brasil, 2011. Orientador: Prof. Antonio Eduardo Martinelli.

## RESUMO

Diante da preocupação ambiental com o aquecimento global que ocorre principalmente pelas emissões de  $CO_2$  resultante da queima de combustíveis derivados do petróleo, carvão e gás natural, as pesquisas voltadas para formas alternativas e não poluentes de geração de energia vêm se intensificando. Entre essas, destacam-se as células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC). Para aplicação como eletrólito deste tipo de dispositivo, as cerâmicas à base de  $CeO_2$  dopadas com íons de terras raras ( $TR^{+3}$ ) têm se mostrado bastante promissoras pelo fato de possuírem boa condutividade iônica e operarem em temperaturas relativamente baixas (500-800°C). Neste trabalho, foram estudadas cerâmicas de céria dopada com európio, sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos para uso como eletrólito sólido. Foram estudadas também as etapas de processamento desses pós (moagem, compactação e sinterização convencional e por duas etapas), visando à obtenção de produtos sinterizados de elevadas densidades e microestrutura homogênea e reduzido tamanho de grão. Para isto, os pós foram caracterizados por análise termogravimétrica, difração de raios X, granulometria, e MEV, já as amostras sinterizadas foram caracterizadas por dilatométrica, MEV, medidas de densidades e medidas de tamanho de grão. Os resultados de difração de raios X indicaram a formação de soluções sólidas com estrutura cúbica do tipo fluorita apresentando cristalitos nanométricos para todas as composições em estudo. Ambas as rotas de sinterização mostraram-se eficientes para a produção de cerâmicas com densidades adequadas para aplicação como eletrólitos sólidos em célula a combustível, mas a sinterização em duas etapas apresentou significativa redução do tamanho médio de grãos.

Palavras-chave: Célula a combustível. Céria-európio. Eletrólito. Sinterização em duas etapas.

Souza, Ana Karolina Bezerra de. **Sinterização de  $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-(x/2)}$  para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível de temperaturas intermediárias.** 2011. Dissertação (Mestrado) - UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Processamento de materiais a partir do pó. Linha de Pesquisa: Materiais cerâmicos, Natal – RN, Brasil, 2011. Orientador: Prof. Antonio Eduardo Martinelli.

## ABSTRACT

Given the environmental concern over global warming that occurs mainly by emission of  $CO_2$  from the combustion of petroleum, coal and natural gas research focused on alternative and clean energy generation has been intensified. Among these, the highlight the solid oxide fuel cell intermediate temperature (IT-SOFC). For application as electrolyte of the devices doped based  $CeO_2$  with rare earth ions ( $TR^{+3}$ ) have been quite promising because they have good ionic conductivity and operate at relatively low temperatures (500-800 ° C). In this work, studied the  $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0,1, 0,2$  and  $0,3$ ), solid solutions synthesized by the polymeric precursor method to be used as solid electrolyte. It was also studied the processing steps of these powders (milling, compaction and two step sintering) in order to obtain dense sintered pellets with reduced grain size and homogeneous microstructure. For this, the powders were characterized by thermal analysis, X-ray diffraction, particle size distribution and scanning electrons microscopy, since the sintered samples were characterized by dilatometry, scanning electrons microscopy, density and grain size measurements. By x-ray diffraction, it was verified the formation of the solid solution for all compositions. Crystallites in the nanometric scale were found for both sintering routes but the two step sintering presented significant reduction in the average grain size.

Keywords: SOFC. Ceria doped with europium. Electrolyte. Two step sintering.



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCOS	Célula a combustível de óxido sólido
SOFC	Solid Oxid Fuel Cells
CCA	Célula a combustível alcalina
CCMP	Célula a combustível de membrana polimérica
CCMD	Célula a combustível de metanol direto
CCAF	Célula a combustível de ácido fosfórico
YSZ	Zircônia estabilizada com ítria, do inglês <i>ytria-stabilized zirconia</i>
LSGM	Galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio.
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio.
TSS	Sinterização em duas etapas, do inglês <i>Two Step Sintering</i> .
YCO	Céria dopada com ítrio.
CGO	Céria dopada com gadolínio.
ICDD	International Center of Diffraction Data.
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
TG	Análise termogravimétrica
DTA	Análise térmica diferencial

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido .....	15
Figura 2: Representação esquemática de uma célula unitária do óxido de cério contendo substituições de $\text{Eu}^{+3}$ , com formação de uma vacância de oxigênio .....	17
Figura 3: Diagrama simplificado de uma célula a combustível individual .....	21
Figura 4: Componentes de uma CCOS do tipo planar .....	24
Figura 5: Componentes de uma CCOS do tipo tubular .....	25
Figura 6: Correlação entre composição, microestrutura, processamento e condutividade em materiais policristalinos .....	34
Figura 7: Reações envolvidas na síntese pelo método dos precursores poliméricos .....	35
Figura 8: Mecanismo de funcionamento do moinho atritor .....	37
Figura 9: Forças exercidas no moinho de alta energia do tipo atritor .....	37
Figura 10: Representação esquemática das etapas do processo de sinterização .....	38
Figura 11: Exemplo esquemático dos estágios de sinterização .....	39
Figura 12: Mecanismos de transporte de massa no estágio inicial da sinterização .....	41
Figura 13: Fluxograma dos procedimentos utilizados na síntese, processamento e caracterização dos compostos de $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ sendo $x = 0,1; 0,2$ e $0,3$ .....	47
Figura 14: Representação da matriz de compactação e das dimensões do compacto cerâmico .....	50
Figura 15: Representação esquemática do perfil de sinterização convencional .....	51
Figura 16: Representação esquemática do perfil de sinterização em duas etapas (Two step sintering).....	51
Figura 17: Curvas de TG/DTG do $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ .....	55
Figura 18: Curvas de TG/DTG do $\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{1,90}$ .....	56

Figura 19: Curvas de TG/DTG do $Ce_{0,7}Eu_{0,3}O_{1,90}$ .....	56
Figura 20: Curvas de DTA dos pós de $Ce_{0,9}Eu_{0,1}O_{1,95}$ , $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,90}$ , e $Ce_{0,7}Eu_{0,3}O_{1,85}$ .....	57
Figura 21: Difractogramas de Raios X dos pós de $CeO_2$ e $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-(x/2)}$ sendo $x = 0,1$ ; $0,2$ e $0,3$ calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ .....	58
Figura 22: Curvas de distribuição granulométrica e histogramas dos pós de $Ce_{0,9}Eu_{0,1}O_{1,95}$ antes e após a moagem .....	60
Figura 23: Curvas de distribuição granulométrica e histogramas dos pós de $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,90}$ antes e após moagem .....	60
Figura 24: Curvas de distribuição granulométrica e histogramas dos pós de $Ce_{0,7}Eu_{0,3}O_{1,85}$ antes e após moagem .....	60
Figura 25: Morfologia das partículas/aglomerados do pós de $Ce_{0,9}Eu_{0,1}O_{1,95}$ (a) sem moagem e (b) com moagem .....	61
Figura 26: Morfologia das partículas/aglomerados do pós de $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,90}$ (c) sem moagem e (d) com moagem .....	62
Figura 27: Morfologia das partículas/aglomerados do pós de $Ce_{0,7}$ $Eu_{0,3}O_{1,85}$ (e) sem moagem e (f) com moagem .....	62
Figura 28: Curva de sinterização do $Ce_{0,9}Eu_{0,1}O_{1,95}$ .....	63
Figura 29: Curva de sinterização do $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,90}$ .....	63
Figura 30: Curva de sinterização do $Ce_{0,7}Eu_{0,3}O_{1,85}$ .....	64
Figura 31: Coeficientes de expansão térmica da amostra de $Ce_{0,9}Eu_{0,1}O_{1,95}$ sinterizada por sinterização convencional, em duas etapas	65
Figura 32: Coeficientes de expansão térmica da amostra de $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,90}$ sinterizada por sinterização convencional e em duas etapas .....	65
Figura 33: Coeficientes de expansão térmica da amostra de $Ce_{0,7}Eu_{0,3}O_{1,85}$ sinterizada por sinterização convencional e em duas etapas .....	66
Figura 34: MEV da amostra de $Ce_{0,9}Eu_{0,1}O_{1,95}$ sinterizada por sinterização convencional (a) e por sinterização em duas etapas (b) .....	69
Figura 35- MEV da amostra de $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,90}$ sinterizada por duas etapas ...	69
Figura 36: MEV da amostra de $Ce_{0,7}Eu_{0,3}O_{1,85}$ sinterizada por sinterização em duas etapas .....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características dos diferentes tipos de células a combustível .....	22
Tabela 2: Famílias mais importantes, composição e condutividade iônica de eletrólitos sólidos .....	27
Tabela 3: Mecanismos de transporte de matéria durante o primeiro estágio da sinterização .....	40
Tabela 4: Reagentes utilizados nas sínteses dos pós .....	46
Tabela 5: Parâmetros de sinterização .....	52
Tabela 6: Indicadores de refinamento, tamanho de cristalito e parâmetros de rede .....	59
Tabela 7: Coeficientes de expansão térmica ( $\alpha$ ) .....	66
Tabela 8: Medidas de densidade das amostras sinterizadas convencionalmente .....	68
Tabela 9: Medidas de densidades das amostras sinterizadas por duas etapas .....	68
Tabela 10: Tamanho médio de grãos das amostras sinterizadas por sinterização convencional e em duas etapas .....	71

# SUMÁRIO

## CAPÍTULO 1

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
-------------------------	-----------

## CAPÍTULO 2

<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>19</b>
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL .....	20
2.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (CCOS) .....	23
<b>2.2.1 Concepção planar .....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.2 Concepção tubular .....</b>	<b>24</b>
2.3 PRINCIPAIS COMPONENTES E MATERIAIS .....	25
<b>2.3.1 Eletrólitos .....</b>	<b>25</b>
2.3.1.1 A condutividade iônica no eletrólito de céria-euróbia .....	28
<b>2.3.2 Catodo .....</b>	<b>31</b>
<b>2.3.3 Anodo .....</b>	<b>32</b>
<b>2.3.4 Interconector .....</b>	<b>33</b>
2.4 PROCESSAMENTO DE ELETRÓLITOS .....	34
<b>2.4.1 Método dos Precursores Poliméricos .....</b>	<b>34</b>
<b>2.4.2 Desaglomeração por moagem de alta energia .....</b>	<b>36</b>
<b>2.4.3 Sinterização .....</b>	<b>37</b>
2.4.3.1 Sinterização em estado sólido .....	39
2.4.3.2 Sinterização em duas etapas .....	42

## CAPÍTULO 3

<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>45</b>
3.1 SÍNTESE DOS PÓS .....	46
<b>3.1.1 Materiais de partida .....</b>	<b>46</b>
<b>3.1.2 Metodologia .....</b>	<b>46</b>
<b>3.1.3 Calcinação .....</b>	<b>48</b>
<b>3.1.4 Desaglomeração dos pós .....</b>	<b>48</b>
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS .....	48
<b>3.2.1 Análise térmica .....</b>	<b>48</b>

<b>3.2.2 Difractometria de Raios X .....</b>	<b>49</b>
<b>3.2.3 Distribuição dos tamanhos de partícula .....</b>	<b>49</b>
3.3 PROCESSAMENTO DOS ELETRÓLITOS .....	49
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS .....	52
<b>3.4.1 Determinação do coeficiente de expansão térmica (<math>\alpha</math>) .....</b>	<b>52</b>
<b>3.4.2 Determinação da densidade .....</b>	<b>52</b>
<b>3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....</b>	<b>53</b>
<b>CAPÍTULO 4</b>	
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>54</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS .....	55
<b>4.1.1 Análise Térmica (TG/DTG e DTA) .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1.2 Difractometria de Raios X (DRX) .....</b>	<b>57</b>
<b>4.1.3 Distribuição do tamanho de partícula .....</b>	<b>59</b>
<b>4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>61</b>
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS .....	62
<b>4.2.1 Dilatometria .....</b>	<b>62</b>
<b>4.2.2 Coeficiente de expansão térmica (<math>\alpha</math>) .....</b>	<b>64</b>
<b>4.2.3 Medidas de densidade .....</b>	<b>67</b>
<b>4.2.4 Sinterização convencional .....</b>	<b>67</b>
<b>4.2.5 Sinterização em duas etapas .....</b>	<b>68</b>
<b>4.2.6 MEV das amostras sinterizadas .....</b>	<b>69</b>
<b>CAPÍTULO 5</b>	
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>72</b>
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	73
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>75</b>

---

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

---

# 1 INTRODUÇÃO

As células a combustível de óxido sólido (CCO ou SOFC- “Solid Oxide Fuel Cell”) são dispositivos eficientes na conversão eletroquímica de um combustível em energia elétrica (SINGHAL; KENDALL, 2004). A célula unitária de uma CCOS é constituída basicamente de: catodo, anodo, o eletrólito e interconector, como estão representados na Figura 1:

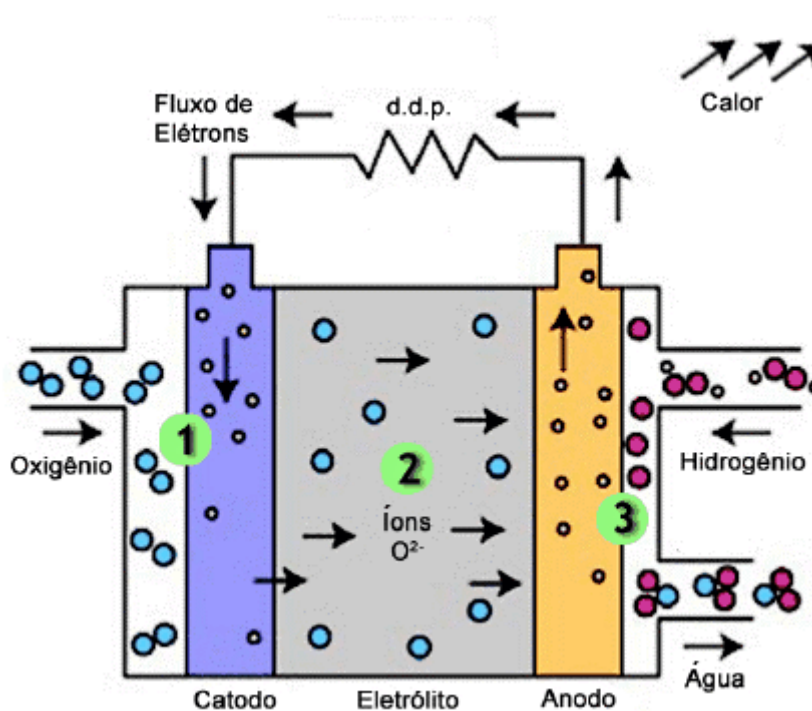


Figura 1: Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido

Fonte: Adaptado de Garcia, 2007

O catodo de uma CCOS é responsável pela redução eletroquímica do oxidante e deve possuir alta condutividade eletrônica, estabilidade química e estrutural e porosidade suficiente para facilitar o transporte de oxigênio para a fase gasosa na interface eletrodo/eletrólito (MINH, 1993; YAMAMOTO, 2000; WILLIAMS, 2002). O material empregado para catodo deve ter estabilidade em ambiente oxidante, boa condutividade eletrônica e atividade catalítica suficiente para o favorecimento da reação do gás oxidante em condições de operação (MINH, 2004; MINH; TAKAHASHI, 1995). Os materiais que apresentam tais características para uso como catodo são geralmente os materiais cerâmicos com estrutura cristalina do



tipo perovskita e o mais comumente utilizado em CCOS é o  $\text{LaSrMnO}_3$  (LSM). A introdução de partículas de zircônia estabilizada com ítria a um eletrodo de LSM aumenta o desempenho e torna possível sua aplicação em células a combustível de temperaturas intermediárias (JUHL et al., 1996).

O anodo de uma CCOS deve ser condutor eletrônico, ter porosidade suficiente para haver o transporte de combustível até a interface eletrodo/eletrólito e o transporte dos produtos da oxidação do combustível para fora do eletrodo (YAMAMOTO, 2000; WILLIAMS, 2002; ATINKSON, 2004). O material mais comum para aplicação como anodo em CCOS é o compósito de níquel e zircônia estabilizada com ítria (YSZ/Ni).

O eletrólito tem como principais funções: a separação dos reagentes, o bloqueio da corrente eletrônica e a condução dos íons de oxigênio. Para isto, os materiais utilizados devem possuir elevada condutividade iônica e condutividade eletrônica desprezível (TULLER; NOWICK, 1975; BADWALL et al., 2006; REDDY; KARAN, 2005). Devem ter alta estabilidade em atmosferas redutoras e oxidante e principalmente ser completamente impermeável, com densificação superior a 95% da densidade teórica (REDDY; KARAN, 2005), para que não ocorra a mistura entre o combustível e o oxidante da CCOS. O material tradicionalmente usado como eletrólito por ser o que mais se aproxima de atender aos requisitos citados é a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), porém o maior problema encontrado é a necessidade de operação da CCOS em altas temperaturas, o que acarreta diversas implicações ao funcionamento da célula, tais como o custo dos materiais para fabricação da CCOS, o tempo necessário para aquecimento e resfriamento, a incompatibilidade de coeficientes de expansão térmica e a curta vida útil ([JUNG et al., 2001; ORMEROD et al., 2006; HUI et al., 2007).

Como forma alternativa, as pesquisas têm se voltado para o desenvolvimento de materiais que apresentem bom desempenho a temperaturas relativamente baixas (500°C e 800°C). Entre eles destaca-se a busca por novos eletrólitos cerâmicos com alta condutividade iônica (FLORIO et al., 2007). Para aplicação como eletrólito de tais dispositivos, cerâmicas à base de Céria estabilizada na fase cúbica têm sido os materiais mais pesquisados pela possibilidade de redução da temperatura de operação da célula para a faixa entre 500°C e 800°C (INABA; TAGAWA, 1996). A condutividade iônica do óxido de cério puro é pequena e dependente do teor de pureza, fazendo-se necessária a dopagem com íons de menor valência como os

óxidos de terras raras ( $Y^{+3}$ ,  $Sm^{+3}$ ,  $Gd^{+3}$  e  $Eu^{+3}$ ). Com a dopagem, os sítios de íons tetravalentes ( $Ce^{+4}$ ) são substituídos por íons trivalentes ( $R^{+3}$ ), gerando vacâncias de oxigênio que são essenciais para a condutividade iônica (Figura 2) (GOOL; HAMULER, 1978).

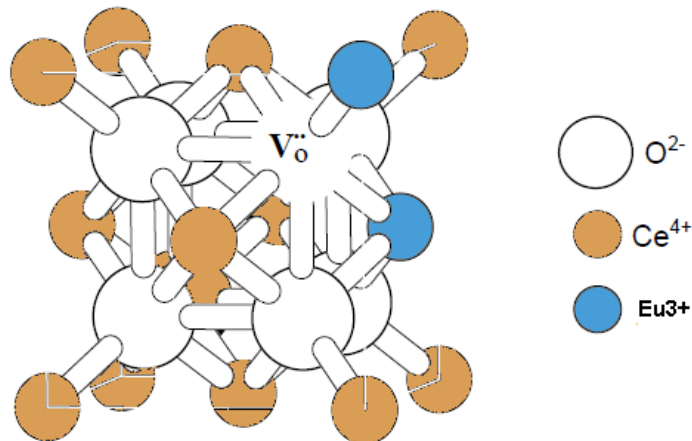


Figura 2: Representação esquemática de uma célula unitária do óxido de cério contendo substituições de  $Eu^{+3}$ , com formação de uma vacância de oxigênio

Uma das limitações do uso de eletrólitos baseados em céria é a sua baixa sinterabilidade, dado que são necessárias temperaturas superiores a  $1400^{\circ}C$  para se alcançar significativa densificação (JUNG et al., 2001; IVANOV et al., 2007). Essas altas temperaturas de sinterização reduzem parcialmente o cério, gerando uma condutividade eletrônica não desejada.

Para melhorar a sinterabilidade da céria, existem algumas pesquisas voltadas para o aperfeiçoamento da síntese de pós ultrafinos, o emprego de aditivos de sinterização e a utilização de métodos de sinterização não convencionais.

Em relação à sinterização, CHEN e WANG propuseram um perfil de sinterização em duas etapas. Primeiramente a amostra é aquecida a uma alta temperatura para atingir uma densidade intermediária e, em seguida, a temperatura é reduzida e a amostra permanece até que se atinja a completa densificação. Neste método de sinterização, a migração por contorno de grão é suprimida enquanto que a difusão contorno-grão permanece ativa, sendo possível a obtenção de cerâmicas densas com pequenos tamanhos médios de grãos em temperaturas relativamente baixas (CHEN e WANG, 2000).

Utilizando o método de sinterização em duas etapas, Nicodemo (2009) e colaboradores conseguiram altas densidades, pequenos tamanhos médios de grãos e melhor condutividade iônica para os eletrólitos de  $\text{CeO}_2\text{-TR}_2\text{O}_3$  sendo TR= 20%mol de Samário, Gadolínio e Európio, quando comparados com os valores das amostras sinterizadas pelo método convencional.

Tendo em vista que eletrólitos baseados em céria possuem um grande interesse tecnológico, os principais objetivos deste trabalho são:

- Sintetizar pelo método dos precursores poliméricos pós da solução sólida de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-(x/2)}$  com diferentes estequiometrias e propriedades otimizadas.
- Estudar a densificação da céria-európio com o uso das técnicas de sinterização convencional e em duas etapas.
- Avaliação microestrutural por microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas sinterizadas.

---

# **CAPÍTULO 2**

## **REFERENCIAL TEÓRICO**

---

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Célula a combustível é um dispositivo que transforma energia química em energia elétrica e é caracterizado pela sua alta eficiência de conversão de energia a qual é medida pelo quociente gás combustível/energia elétrica gerada. Os combustíveis mais utilizados são o hidrogênio e substâncias que através de reforma gerem hidrogênio, como o gás natural, hidrocarbonetos, metanol e biogás (AMADO et al., 2007).

As células a combustível apresentam potencial para redução de impactos ambientais em relação aos combustíveis fósseis com emissão praticamente zero dos óxidos de carbono, hidrogênio, enxofre e particulados sendo, portanto, um suprimento alternativo para geração de energia elétrica confiável e de qualidade (HAILE, 2003). Em comparação a outras formas de geração de energia, as células a combustível são menores, mais leves, têm maior densidade de potência e maior vida útil (ORMEROD, 2003; KHARTON; MARQUES, 2002).

A tecnologia das células a combustível vem sendo explorada há muitos anos e a reação que fundamenta essa tecnologia foi descrita pela primeira vez em 1839 por William Grove que produziu eletricidade pela reação do hidrogênio com o oxigênio, utilizando um eletrodo de platina imerso em ácido nítrico e um eletrodo de zinco imerso em sulfato de zinco (BOSSEL, 2000). Neste período os esforços eram voltados para a produção da energia elétrica através do carvão, sendo assim, a tecnologia das células a combustível foi considerada inviável economicamente.

O desenvolvimento das células a combustível de óxido sólido se deu por Baur e Preis (1937); eles usaram um composto sólido que havia sido descoberto por NERST (1899) que era uma mistura de zircônia e compostos de ítrio. Em 1935, Walther Schottky propôs a utilização desse composto na produção estacionária de energia (MÖBIUS, 1997). Apenas em 1939 foi que uma célula a combustível foi demonstrada na prática por Francis Thomas Bacon e desde então os grupos de pesquisas vem melhorando suas tecnologias para utilização das células em aplicações industriais.

As estruturas básicas das células a combustível consistem de dois eletrodos, separados por um eletrólito e conectados eletricamente a um circuito externo. A

reação se inicia em um dos eletrodos (anodo ou catodo) com a dissociação iônica do hidrogênio ou oxigênio passando pelo eletrólito e se combinando para formação de uma molécula de água no outro eletrodo, enquanto os elétrons percorrem o caminho do anodo para o catodo, produzindo eletricidade no exterior da célula, como ilustrado na Figura 3. Assim, a reação (1) que fundamenta as pilhas a combustível é de oxidação do hidrogênio, gerando água, calor e trabalho elétrico (GARCIA, 2007).

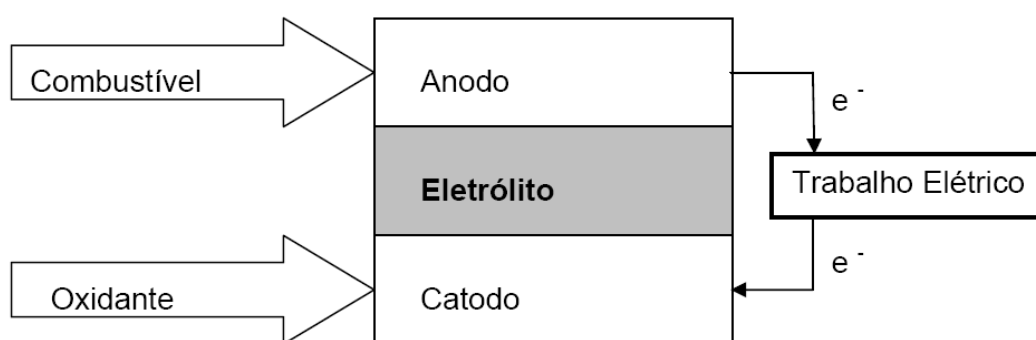


Figura 3: Diagrama simplificado de uma célula a combustível individual

Fonte: Adaptado de Gruo, 2003

O bom desempenho de uma célula a combustível é dependente de seus componentes, e é fundamental que nos eletrodos sejam criadas interfaces entre reagentes, eletrólito e catalisador. Os eletrodos, além de condutores eletrônicos, devem: ser porosos para permitir a permeação dos gases até a interface com o eletrólito; apresentar propriedades catalíticas para acelerar as reações eletroquímicas e ser impermeáveis ao eletrólito, quando este for líquido, para que o eletrólito não invada o eletrodo e impeça o acesso dos gases à zona de reação.

O campo de aplicação das células a combustível é bastante amplo, e sua eficiência apresenta significativa vantagem em relação aos motores de combustão.

As aplicações mais importantes para tais dispositivos são as centrais de produção de eletricidade, principalmente na forma distribuída, veículos elétricos motorizados e equipamentos elétricos portáteis (SILVA et al., 2007).

As células a combustível são geralmente classificadas de acordo com o eletrólito utilizado, uma vez que este determina a temperatura de operação e o tipo de configuração da célula (AMADO et al., 2007).

Cada célula a combustível possui características distintas dependendo do material utilizado, temperatura de funcionamento, eficiência, durabilidade e custo. Levando-se em consideração a temperatura de operação, as células a combustível podem ser divididas em: de baixa temperatura ( $T < 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). As principais são a alcalina (CCA), a de membrana polimérica (CCMP), a de metanol direto (CCMD) e a de ácido fosfórico (CCAF). As células a combustível de temperaturas intermediárias e altas são as que operam aproximadamente entre 500 e 1.000  $^{\circ}\text{C}$ . As principais são: células a combustível de carbonato fundido (CCCF) e a célula a combustível de óxido sólido (CCOS). A Tabela 1 exemplifica as principais características das células a combustível (AMADO et al., 2007).

Tabela 1: Características dos diferentes tipos de células a combustível

<b>Tipos de Células a Combustível</b>	<b>Temperatura de Operação</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Íon Transportado eletrólito</b>
<b>Alcalina (CCA)</b>	65 – 220 $^{\circ}\text{C}$	Usada em veículos espaciais, aplicações militares e sistemas de estocagem de energia	$\text{OH}^{-}$
<b>Membrana de troca de prótons (CCMP)</b>	60 – 120 $^{\circ}\text{C}$	Veículos e aplicações móveis	$\text{H}^{+}$
<b>Metano direto (CCMD)</b>	60- 120 $^{\circ}\text{C}$	Transportes militares, espaciais e sistemas de estocagem de energia.	$\text{H}^{+}$
<b>Carbonato fundido (CCCF)</b>	500 – 800 $^{\circ}\text{C}$	Transporte e sistemas descentralizados	$\text{CO}_3^{2-}$
<b>Óxido Sólido (CCOS)</b>	500 – 1000 $^{\circ}\text{C}$	Transporte e sistemas descentralizados	$\text{O}^{2-}$

Fonte: Adaptado de Amado et al., 2007

## 2.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (CCOS)

As células a combustível de óxido sólido são os dispositivos mais eficientes de conversão de energia química em energia elétrica, dentre todos os sistemas existentes (KENDALL; SINGHAL, 2003), são constituídas por materiais sólidos e possuem as mais elevadas temperaturas de operação quando comparadas com os outros tipos de células a combustível (GARCIA, 2007).

O projeto de células a combustível com eletrólito óxido sólido se baseia no conceito de um eletrólito condutor de íons de oxigênio através do qual os íons  $O^{2-}$  migram do catodo até o anodo, reagindo com o combustível ( $H_2$ ,  $CO$ , etc.) e gerando uma tensão (corrente) elétrica.

Células a combustível do tipo óxido sólido apresentam a vantagem de não utilizarem um meio corrosivo, característico de alguns eletrólitos líquidos, pois empregam um óxido sólido como eletrólito e são, assim, mais estáveis e apresentam maior facilidade de manuseio e utilizam metais não preciosos como catalisadores (AMADO et al., 2007). Outra vantagem da CCOS é a cogeração de energia a partir do aproveitamento do calor gerado aumentando-se assim a eficiência global da célula podendo atingir 90% (ALCAIDE, 2006; BADWAL, 2001).

A alta temperatura da CCOS, no entanto, coloca rigorosos requisitos em relação aos seus materiais. O desenvolvimento adequado de materiais de baixo custo e de estruturas cerâmicas são atualmente os principais desafios técnicos da CCOS (YAMAMOTO, 2000; WILLIAMS, 2002). O funcionamento de uma CCOS (Figura 1) consiste em:

1. Dissociação dos átomos do gás oxigênio no catodo;
2. Transporte dos íons pelo eletrólito;
3. Dissociação dos átomos de hidrogênio do combustível no anodo e recombinação dos íons oxigênio e hidrogênio no anodo.

Para alcançar um rendimento de energia viável, células a combustível simples são combinadas em série e paralelo para formar unidade de várias células, o empilhamento da célula a combustível. Numerosas configurações de empilhamento têm sido projetadas, diferenciando na geometria, densidade de corrente e selagem, onde o tipo de configuração, frequentemente, influencia a escolha dos materiais e determina os métodos de fabricação (BADWALL, 1997).



O fato de todos os componentes da CCOS serem inteiramente no estado sólido permite a este tipo de célula diferentes configurações geométricas. As configurações da CCOS diferem apenas na geometria, pois consistem das seguintes partes comuns: anodo, eletrólito, catodo e interconector, para formar uma célula unitária (BADWALL, 1997; MINH, 2004). As configurações mais estudadas atualmente são planar e tubular, sendo a concepção tubular dita como a mais avançada.

### 2.2.1 Concepção planar

É basicamente constituída por eletrodos e eletrólito planos e interconector delgado. Esse *design* é mais eficiente e mais barato quando comparado ao tubular, uma vez que o caminho da corrente é mais curto e é mais fácil de empilhar do que células com *design* tubular. Porém ainda é um problema encontrar bons materiais para selantes e interconectores (CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001).

O desenho que caracteriza a célula a combustível de óxido sólido do tipo planar é ilustrado na Figura 4.

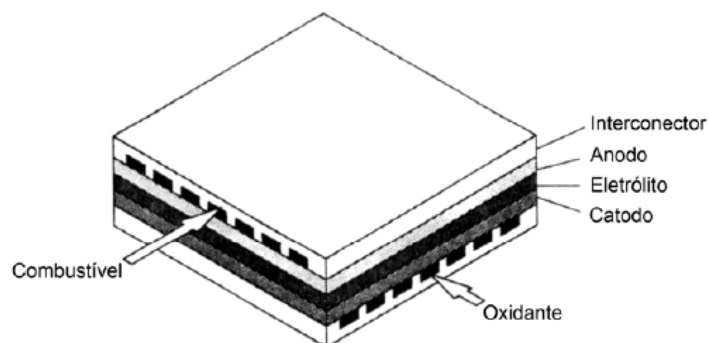


Figura 4: Componentes de uma CCOS do tipo planar

### 2.2.2 Concepção tubular

A geometria tubular deste tipo de CCOS lhe confere a vantagem de diminuir as diferenças dos coeficientes de expansão térmica dos materiais de seus componentes, minimizando-se, assim, a ocorrência de trincas. Por outro lado, possui como desvantagem a baixa eficiência energética ocasionada por perdas de

resistividade durante o longo caminho percorrido pela corrente elétrica. O desenho que ilustra este tipo de célula está na Figura 5.

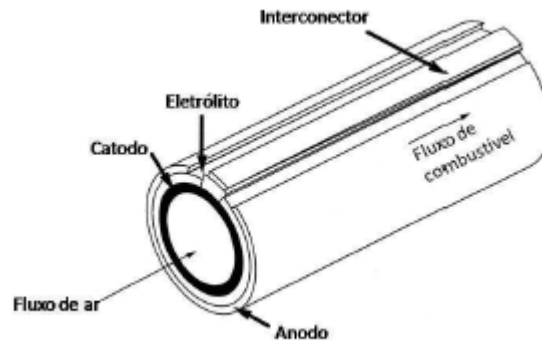


Figura 5: Componentes de uma CCOS do tipo tubular

Fonte: Singhal, 2000

Essas pilhas operam com o gás combustível sendo alimentado na superfície externa do conjunto de tubos (lado do anodo) e o gás oxidante no interior (lado do catodo) com o tubo do meio correspondendo ao eletrólito denso. A Figura 5 mostra o esquema de um único tubo (STAMBOULI, 2002).

Devido às altas temperaturas de operação as CCOS são normalmente constituídas por materiais cerâmicos, sendo necessário um controle rigoroso das propriedades como compatibilidade química, coeficiente de expansão térmica e resistência à fadiga dos materiais dos componentes envolvidos (KORDESH, 1996; LI, 2006).

## 2.3 PRINCIPAIS COMPONENTES E MATERIAIS

### 2.3.1 Eletrólitos

Eletrólitos sólidos são materiais cristalinos ou amorfos com estrutura que permitem o transporte de íons, devido à formação de defeitos puntiformes (vacâncias ou intersticiais), que têm origem, principalmente através da formação da solução sólida (HAMULLER; GOOL, 1978; SKINNER; KILNER, 2003). Estes apresentam diversas vantagens sobre os eletrólitos líquidos, tais como: maior vida útil, operação em altas faixas de temperaturas (principalmente os cerâmicos);

permite modular suas propriedades através do processamento cerâmico, principalmente pela síntese química (AMADO et al., 2007).

Nas células a combustível de óxido sólido o eletrólito é o componente que tem como função a condução dos íons de oxigênio e a separação das câmaras gasosas. Deve atender a alguns requisitos, dentre eles: rápido transporte iônico, baixa condução eletrônica, estabilidade termodinâmica em uma larga faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio, compatibilidade química com os materiais de eletrodos e de interconexão e ser completamente impermeável, com densificação superior a 95% da densidade teórica para não permitir a mistura entre o combustível e o gás oxidante (REDDY; KARAN, 2005).

A condutividade elétrica de eletrólitos sólidos para uso em células a combustível deve ser exclusivamente iônica, onde o portador de carga sendo um íon associado com o oxidante ( $O_2$ ) ou com o combustível ( $H_2$ , hidrocarbonetos, etc.). Então a escolha se reduz geralmente a eletrólitos sólidos condutores de íons  $O^{2-}$  ou  $H^+$  (GOODENOUGH, 2003; FLORIO et al., 2004). Nas duas conduções o produto da reação é o mesmo, a água, diferenciando apenas onde este produto é formado (MINH, 1993; JAMSAK et al., 2007). No caso da condução protônica a água se forma no catodo e no caso da condução iônica, no anodo (JAMSAK et al., 2007).

Os materiais que apresentam condução protônica são na grande maioria óxidos com estrutura do tipo perovskitas, dopados com cátions de menor valência. Quando óxidos com estrutura cristalina da perovskita, de fórmula geral  $ABO_3$ , são dopados com cátions de valência menor, estes substituem parcialmente os cátions do sítio B, formando vacâncias de oxigênio (MATSUMOTO et al., 2006). Em atmosferas com presença de hidrogênio, este reage com as vacâncias para formar defeitos protônicos, íons hidroxilas (SHOBER; COORS, 2005). As espécies  $H^+$  destas hidroxilas seriam as responsáveis pela condução protônica no eletrólito. Entre os óxidos com estrutura perovskita o mais utilizado como eletrólito sólido protônico são os baseados em cerato de bário.

Estudos recentes têm demonstrado o desenvolvimento de novos materiais condutores iônicos cerâmicos que possam ser utilizados em temperaturas baixas, sem que se observe um aumento na sua resistência elétrica, o que, no caso das células a combustível, permitiria um custo mais baixo do produto final. (BOIVIN, 1998; YAMAMOTO, 2000).

Na Tabela 2 estão exemplificados os eletrólitos sólidos mais pesquisados e suas respectivas condutividades iônicas.

Tabela 2: Famílias mais importantes, composição e condutividade iônica de eletrólitos sólidos

Família	Composição	Condutividade iônica (S/cm)
ZrO <sub>2</sub>	Zr <sub>1-x</sub> Y <sub>x</sub> O <sub>2-δ</sub> com x= 0,08-0,10	$\sigma = 1,0 \times 10^{-1}$ (1000°C)
CeO <sub>2</sub>	Ce <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2-x</sub> onde M= Ga <sup>+3</sup> , Eu <sup>+3</sup> , Gd <sup>+3</sup> , Sm <sup>+3</sup> , La <sup>+3</sup> , Ba <sup>+2</sup> , Sr <sup>+2</sup> e Ca <sup>+2</sup>	M= Gd <sup>+3</sup> $\sigma = 3,7 \times 10^{-2}$ (700°C)
<b>BIMEVOX</b>	Bi <sub>2</sub> V <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>5,5-1,5y</sub> onde M= Co <sup>+2</sup> , Sb <sup>+5</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Fe <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup> , Nb <sup>+5</sup> , Mn <sup>+3</sup> , Mn <sup>+2</sup> , Ba <sup>+2</sup> , Ca <sup>+2</sup> , Ti <sup>+4</sup> .	x=0,1; M=Co <sup>+2</sup> M= Sb <sup>+5</sup> M= Cu <sup>+2</sup> M= Fe <sup>+3</sup> $\sigma = 1,0 \times 10^{-3}$ (300°C) $\sigma = 3,0 \times 10^{-3}$ (300°C) $\sigma = 1,0 \times 10^{-2}$ (350°C) $\sigma = 1,0 \times 10^{-3}$ (300°C)
<b>LSGM</b>	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Ga <sub>1-y</sub> Mg <sub>y</sub> O <sub>3-δ</sub>	x=0,2; y= 0,17 $\sigma = 1,7 \times 10^{-1}$ (800°C)
<b>LAMOX</b>	La <sub>2-x</sub> M <sub>x</sub> Mo <sub>2-y</sub> N <sub>y</sub> O <sub>9-δ</sub> onde N=Re, W, Cr, V e M=Sr <sup>+2</sup> , Ba <sup>+3</sup> , K <sup>+1</sup> , Bi <sup>+3</sup> , Gd <sup>+3</sup>	x=0,0; y= 0,0 $\sigma = 3 \times 10^{-2}$ (720°C)

Fonte: Amado et al., 2007

A zircônia estabilizada com ítria (YSZ) é o eletrólito mais comumente usado em CCOS, pois possui um adequado nível de condutividade iônica, devido aos íons óxidos, e exibe estabilidade em ambas as atmosferas, oxidante e redutora, além de apresentar excelentes propriedades mecânicas (BADWAL, 1996; BOIVIN et al., 1998). O maior problema quanto ao uso de eletrólitos de zircônia é a necessidade de operação da célula em altas temperaturas já que o desempenho de uma célula com eletrólito de YSZ diminui consideravelmente em baixas temperaturas de operação devido à redução da condutividade iônica da YSZ e o aumento da resistência à polarização dos eletrodos (ZHANG et al., 2008).

Os eletrólitos à base de céria ( $\text{CeO}_2$ ) estão sendo pesquisados com o objetivo de substituição da zircônia estabilizada. Esses eletrólitos têm se mostrado bastante promissores, uma vez que seu uso permitiria um abaixamento na temperatura de operação da célula (INABA et al., 1996). Na literatura há várias descrições a respeito da céria dopada geralmente com íons de terras raras ( $\text{Gd}^{+3}$ ,  $\text{Sm}^{+3}$ , etc.); tais dopagens visam obter um material com maior condutividade iônica em temperatura mais baixa (AMADO et al., 2007).

Outra classe de eletrólitos é a BIMEVOX; estes são formados por compostos que derivam do  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  onde há substituições parciais do vanádio por metais (STEIL et al., 1999; ABRAHAN et al., 1988). Estes eletrólitos possuem baixa estabilidade em atmosfera redutora e são geralmente utilizados como membranas para separação de oxigênio (ABRAHAN et al., 1988; SHARMA, 1992; SILVA, 1998). Para serem utilizados como eletrólito de CCOS, algumas estratégias têm sido desenvolvidas como a adição de alumina ou zircônia altamente dispersa, visando melhorar sua estabilidade química e propriedades mecânicas (STEIL et al., 1999).

A classe de eletrólitos LSGM e LAMOX vem sendo pesquisada, mas ainda possuem algumas restrições devido à baixa estabilidade química em atmosferas redutoras (BOIVIN et al., 1998). O valor de condutividade iônica mais elevado para o LSGM (galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio) foi determinado para a composição  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{3-\delta}$  que a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  atingiu  $\sim 0,17\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (FLORIO et al., 2004).

#### 2.3.1.1 A condutividade iônica no eletrólito de céria-európio

Nos últimos anos vêm se intensificando as pesquisas sobre as formas possíveis para redução da temperatura de operação das células a combustível de óxido sólido. Uma delas é a redução da espessura do eletrólito e a outra é o desenvolvimento de materiais de maior condutividade iônica que ainda possam atender aos demais requisitos para um eletrólito (ORMEROD, 2003; KHARTON; MARQUES, 2002; MOGENSEN, 2004; IVANOV et al., 2005; DALSLLET, 2006). Com o intuito de diminuir a espessura do eletrólito vêm sendo utilizados os filmes finos, que contribuem para a redução das perdas ôhmicas e possuem alta densidade de potência, mas seu uso é limitado devido às baixas propriedades mecânicas (HARTMANOVÁ et al., 2006).

Para utilização como eletrólito sólido em células a combustível, os sólidos binários com estrutura tipo fluorita têm sido intensamente pesquisados. Dentre esses, a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) é o material mais comumente aplicado em eletrólito, mas as altas temperaturas de operação na CCOS favorecem a ocorrência de reações nas interfaces eletrodos/eletrólito sólido e eletrodo/interconector, e conseqüentemente prejudica a eficiência da célula.

Diante desses aspectos, materiais alternativos para utilização em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (500-800°C) (IT-SOFC-*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*) vêm sendo pesquisados, sendo os à base de céria (CeO<sub>2</sub>) os mais promissores. As soluções sólidas de céria dopadas com íons de terras raras como gadolínio, ítrio, samário apresentam valores de condutividade iônica a 800 °C similares ao da zircônia estabilizada com ítria a 1.000 °C ( $\sigma = 0,15 \text{ S.cm}^{-1}$ ) (SHIMONOSONO et al., 2005).

A condutividade iônica em óxidos à base de CeO<sub>2</sub> é consequência da mobilidade aniônica através da estrutura cristalina. Em cerâmicas condutoras de íons de oxigênio, a dopagem da matriz com cátions de menor valência induz a criação de vacâncias de oxigênio, para efeito de compensação de carga. Quando cátions de valência 2<sup>+</sup> ou 3<sup>+</sup> são inseridos na estrutura cristalina do óxido de cério, ocorre a formação de vacâncias, ou seja, vazios originados pela ausência de O<sup>2-</sup> (Figura 2).

A reação de incorporação de íons dopantes trivalentes R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxidos de terras raras) na estrutura do óxido de cério é descrita como:



em que de acordo com a notação de Kröger e Vink, R'<sub>Ce</sub> representa a substituição do íon Ce<sup>+4</sup> por um íon R<sup>+3</sup>, O<sup>x</sup><sub>O</sub> representa o íons de oxigênio na sua posição normal na rede cristalina e V<sub>O</sub>'' a vacância de oxigênio duplamente ionizada (KROGER, VINK, 1956).

O óxido de cério apresenta estrutura cúbica do tipo fluorita, cuja célula unitária é formada por íons Ce<sup>+4</sup> localizados nos vértices e nas faces do cubo. Cada cátion apresenta número de coordenação igual a 8, atribuído ao ânion O<sup>2-</sup> que coordena-se a 4 íons metálicos.

A equação que permite o cálculo da densidade teórica da CeO<sub>2</sub> dopada com terras raras para o modelo da equação (2) é apresentada a seguir (HIGASHI et al., 1999; HUANG; FENG; GOODENOUGH, 1998).

$$D_{vac} = 4. ( x .M_R + (1-x) .M_{Ce} + (2-x/2) .M_O ) / N_A .a^3 \quad (3)$$

onde M<sub>R</sub>, M<sub>Ce</sub> e M<sub>O</sub> são as massas atômicas dos elementos, N<sub>A</sub> é a constante de Avogadro, a é o parâmetro de rede para a estrutura cúbica e x refere-se ao teor de európio em Ce<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>1-x/2</sub>.

Os estudos voltados para céria dopada com európio (Eu<sup>+3</sup>) ainda são muito limitados. Shuk et al. estudaram a estrutura, coeficiente de expansão térmico e iônico e a condutividade elétrica dos sistemas Ce<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (x= 0-0,50) sintetizados por síntese hidrotérmica, e constataram que o sistema Ce<sub>0,85</sub>Eu<sub>0,15</sub>O<sub>1,925</sub> teve a maior condutividade iônica, dentre os estudados, na ordem de  $\sigma_{700^\circ C} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ; E<sub>a</sub>= 0,66 eV. O valor de condutividade predominantemente iônica encontrado para este sistema é de 1-2 ordens de grandeza maior que os comumente usados em eletrólitos sólidos estabilizados com zircônia ( $\sigma_{700^\circ} < 10^{-3} - 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ) (SHUK et.al., 2000).

Wanderkar et al. estudaram a disparidade nas propriedades da céria dopada com 20%mol de európio sintetizados por diferentes rotas (via convencional no estado sólido e duas rotas por via a úmido (combustão e complexação de cátions). Neste estudo constatou-se que é possível sintetizar o composto Ce<sub>0,8</sub>Eu<sub>0,2</sub>O<sub>1,90</sub> pelas três rotas de síntese experimentadas, porém, só foram obtidas partículas em escala nanométrica pelos dois métodos de síntese via úmido (complexação e combustão) e, conseqüentemente, essas tiveram melhores densidades do sinterizado quando comparadas com as amostras sinterizadas pela rota convencional no estado sólido que gerou partículas aglomeradas e sinterizadas com grande teor de porosidade. Em relação às condutividades iônicas, o valor mais elevado encontrado foi para o Ce<sub>0,8</sub>Eu<sub>0,2</sub>O<sub>1,90</sub> sintetizado pelo método da complexação de cátions na ordem de  $\sigma_{395^\circ} = 32.860/10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  seguido pelo método da combustão e menor para via estado sólido (WANDERKAR, 2010).

Cioaterã e colaboradores estudaram o efeito da adição de estrôncio nas propriedades do sistema céria-európio sintetizado pelo método Pechini e verificaram

que a adição do codopante (estrôncio) provocou um aumento da condutividade iônica total da matriz de céria-euróbia e esse aumento é consequência da diminuição da resistividade no contorno de grão. O sistema que apresentou melhor desempenho foi o  $\text{Ce}_{0.9}\text{Eu}_{0.09}\text{Sr}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$  (CIOATERÃ, 2009).

### 2.3.2 Catodo

No catodo é onde ocorre a redução e ionização do oxigênio que se encontra na forma gasosa para que dessa forma o mesmo possa atravessar o eletrólito e combinar-se com o hidrogênio no anodo. Portanto, o material escolhido para o catodo deve ter alta condutividade eletrônica; estabilidade química e estrutural; expansão térmica compatível com o eletrólito; compatibilidade e reatividade mínima com o eletrólito e o interconector, com os quais o eletrodo fica em contato e porosidade suficiente para facilitar o transporte de oxigênio para a fase gasosa na interface eletrodo/eletrólito iônica (WILLIANS, 2002; MINH, 2004; YAMAMOTO, 2000).

Os materiais que possuem essas propriedades são aqueles cuja estrutura é perovsquita; dessa classe de materiais destacam-se as manganitas, cobaltitas e ferritas de lantânio dopadas. A dopagem nesses materiais é feita com o objetivo de otimizar as propriedades de condução eletrônica e iônica, minimizar a reatividade com o eletrólito (geralmente ZEI) e melhorar a compatibilidade do coeficiente de expansão térmico (CET) com os outros componentes da célula (AMADO et al., 2007).

Dos materiais para catodo, o que vem sendo mais estudado é a manganita de lantânio dopada com estrôncio  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , onde de 10-15% de lantânio gera o aumento da sua estabilidade com relação à zircônia estabilizada, é caracterizado pela excelente atividade eletrocatalítica para redução do oxigênio à temperatura elevada e boa estabilidade nas condições de operação (AMADO et al., 2007). Além disso, a incorporação de partículas de zircônia, estabilizada com ítria (YSZ), a um eletrodo de LSM aumenta seu desempenho, uma vez que diminui a sobretensão no eletrodo. Este fato torna possível sua aplicação também em pilhas que operam a temperaturas intermediárias (para o caso de temperaturas entre 650 e 800 °C) (AMADO et al., 2007).



### 2.3.3 Anodo

O anodo da célula a combustível é a interface entre o combustível e o eletrólito e tem como função principal catalisar a reação do íon oxigênio proveniente do eletrólito com o gás combustível. A atmosfera redutora presente no anodo da pilha tipo CCOS permite o uso de um metal, tal como níquel, podendo também ser cobalto, platina, paládio, rutênio ou titânio (BADWALL, 2001; ATKINSON et al., 2004).

O material utilizado como anodo deve possuir elevada condutividade iônica e eletrônica e certa porosidade, geralmente é um composto do tipo “cermet” à base de níquel metálico e zircônia estabilizada com ítria (ZEI) em um anodo deste tipo, a fase de metal Ni fornece a condutividade eletrônica necessária e a atividade catalítica, já a fase ZEI promove a redução do coeficiente de expansão térmica em relação ao eletrólito. Para cada sistema de CCOS com base em um novo eletrólito, o níquel é associado a um eletrólito correspondente para formar um novo ânodo do tipo “cermet” Ni-eletrólito (AMADO et al., 2007).

A composição do anodo, tamanhos das partículas e método de fabricação são fundamentais para se atingir alta condutividade elétrica, adequada condutividade iônica, e alta atividade de reações eletroquímicas.

Existem alguns requisitos que devem ser atendidos para que o anodo permaneça estável durante o funcionamento da célula, entre eles podemos citar (BADWALL E FORGER, 1997; ZANG et al., 1999; SINGHAL, 2000):

- Condutividade elétrica;
- Alta atividade catalítica;
- Apresentar regiões de contato triplo (são regiões onde a zircônia, o níquel e o gás combustível interagem entre si originando as reações de oxidação) distribuídas de forma homogênea no eletrodo;
- Ser estável em atmosfera redutora;
- Ter porosidade entre 20 e 40% facilitando os processos de transferência de massa;
- Se for o suporte da célula deve ser capaz de dar sustentação mecânica ao eletrólito e ao catodo;

- Ter coeficiente de expansão térmica similar aos outros componentes da célula;
- Ser quimicamente compatível com os demais componentes e principalmente com o eletrólito;
- Capaz de promover reações de reforma interna dependendo do combustível utilizado;
- O custo dos materiais usados na produção desse eletrodo deve possibilitar que o seu processo de produção seja viável economicamente.

### **2.3.4 Interconector**

Na célula a combustível, o interconector é responsável pela conexão elétrica entre as células unitárias. Dentre os componentes da célula, o interconector é o que está mais susceptível às mais severas condições durante o período de operação e deve atender a rigorosos requisitos, tais como:

- Alta resistência à oxidação e redução em altas temperaturas;
- Alta condutividade elétrica;
- Alta densidade (baixa permeabilidade para oxigênio e hidrogênio);
- Permanecer estável quando houver variações de temperatura na célula;
- Produção a partir de materiais baratos e baixo custo de fabricação;
- Coeficiente de expansão térmica compatível com os dos outros componentes da célula (BADWALL E FORGER, 1997; ZANG et al., 1999; SINGHAL, 2000).

As pesquisas com materiais que podem ser utilizados como interconectores têm se voltado para as cromitas de lantânio ( $\text{LaCrO}_3$ ), com estrutura tipo perovskita, dopadas com íons de metais alcalinos terrosos (cálcio, magnésio ou estrôncio). Também são descritas dopagens com íons de metais de transição, como cobalto, cobre, ferro, níquel e vanádio; entretanto, estes dopantes são geralmente utilizados juntamente com cálcio e estrôncio, com o objetivo de refinar as propriedades da cromita (AMADO et al., 2007).

Levando-se em consideração as CCOS que operam em temperaturas intermediárias, alguns aços inoxidáveis (liga ferro/cromo) têm sido usados como interconectores, devido aos seus baixos custos e coeficientes de expansão térmica compatível com a zircônia (BADWALL, 2001).

## 2.4 PROCESSAMENTO DE ELETRÓLITOS

No processamento de materiais cerâmicos avançados são utilizados diversos métodos de síntese, tais como: método dos precursores poliméricos (método Pechini), pirólise por nebulização (spray pyrolysis), coprecipitação, e processos de combustão.

A escolha da composição, concentração de dopantes e condições de processamento nas cerâmicas deve ser feita levando-se em consideração diversas características do produto final, tais como: tamanho de grão, porosidade e microestrutura do produto, pois algumas propriedades como condutividade elétrica e energia de ativação são influenciadas por essas características, como ilustrado na Figura 6.

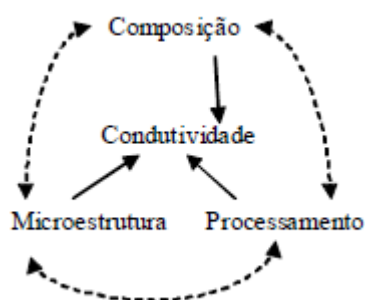


Figura 6: Correlação entre composição, microestrutura, processamento e condutividade em materiais policristalinos

Fonte: Hui et al., 2007

Em um processamento cerâmico ideal espera-se que o material obtido apresente: alta pureza química, homogeneidade química, alta sinterabilidade, melhor controle de distribuição granulométrica e de tamanho de partícula.

### 2.4.1 Método dos Precursores Poliméricos

Para o desenvolvimento de materiais avançados se faz necessário a utilização de métodos de síntese que aliem eficiência e baixo custo; dentre estes o método dos precursores poliméricos patenteado por Pechini (PECHINI, 1967) apresenta diversas vantagens na síntese de pós cerâmicos, tais como:

homogeneidade, pureza química, controle estequiométrico, boa sinterabilidade e produção de pós com cristalitos de dimensões nanométricas (ANDRADE, 2003).

O método Pechini consiste em utilizar ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos (como os ácidos cítrico, láctico e glicólico) combinando-os com álcool polihidroxílico (como o etileno glicol) tendo o intuito de formar uma resina por meio de reações de condensação. As reações básicas envolvidas no método Pechini são: (1) quelação do complexo entre cátions e ácido cítrico, levando a um citrato metálico; e (2) poliesterificação do quelato com o glicol em uma solução ligeiramente acidificada, levando à formação de uma resina poliéster, como pode ser visto na Figura 7.

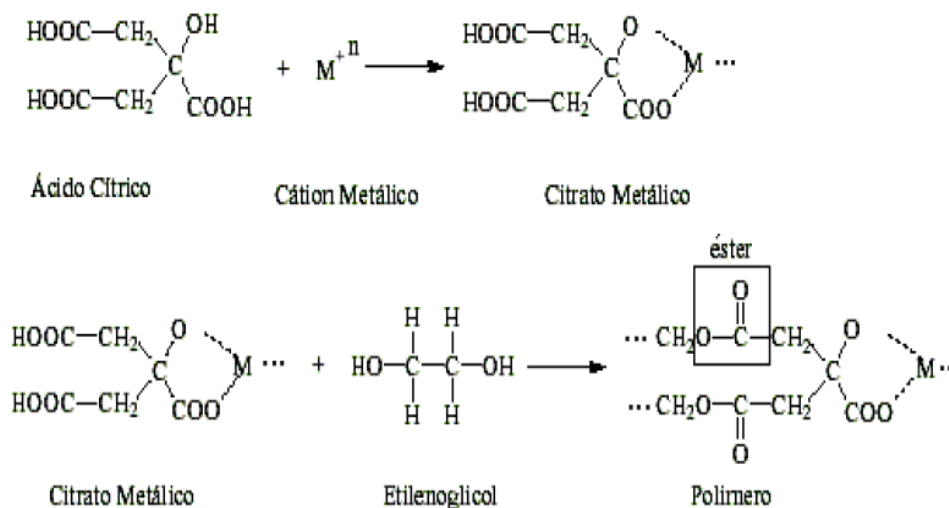


Figura 7: Reações envolvidas na síntese pelo método dos precursores poliméricos

Fonte: Pechini

A resina formada durante o processo tem a vantagem de aprisionar os cátions em uma rede polimérica, e, conseqüentemente, diminuir a mobilidade das ligações químicas dos cátions na cadeia e mesmo com a quebra das ligações químicas durante a pirólise os cátions da rede permanecem na estrutura desejada, auxiliando na morfologia dos cristalitos/ aglomerados.

Após a formação da resina, é necessário submetê-la a um tratamento térmico em torno de 300°C para quebra das cadeias poliméricas e queima do material. Posteriormente a esta etapa, ocorre a etapa de calcinação que promove a redução dos poros em virtude da união das partículas e promove a oxidação dos cátions e formação dos cristalitos dos óxidos desejados (LESSING, 1989).

### 2.4.2 Desaglomeração por moagem de alta energia

Pós finos, como os sintetizados pelo método Pechini, possuem elevada área superficial e atividade química sendo mais favorável à atração entre as partículas (aglomeração) ocasionada pelas forças eletrostáticas, forças de Van de Waals e forças de adsorção que são mais significativas com a redução do tamanho das partículas (GROZA; DOWING, 1996). Os aglomerados formados são prejudiciais aos comportamentos de compactação e sinterização. Os compactos verdes preparados a partir de pós aglomerados irão produzir cerâmicas com crescimento de grãos heterogêneo, baixa densidade, poros grandes, alta concentração de trincas, e por isso, baixas propriedades elétricas e mecânicas (BADWALL e RAJENDRAN, 1994).

O desenvolvimento de pós à base de  $\text{CeO}_2$  para uso como eletrólito sólido de células a combustível com sinterabilidade a baixas temperaturas é de fundamental importância, já que em altas temperaturas ocorre a redução do  $\text{CeO}_2$  para  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , que pode produzir microtrincas e até mesmo um curto circuito na célula (JADHAV et al., 2009). Para isto, uma etapa de moagem vem sendo introduzida no processamento destes pós, pois através deste mecanismo é possível diminuir o tamanho das partículas/agregados, o que resulta no aumento da taxa de sinterização.

O moinho *Atritor* é um moinho de alta energia que possui internamente um meio de agitação. Nos moinhos convencionais a energia produzida é utilizada para promover a rotação ou a vibração do meio e também do recipiente; no moinho atritor a energia produzida é utilizada diretamente para agitar o meio e promover a moagem, resultando numa maior eficiência e em menores tempos de moagem.

O funcionamento do moinho atritor é simples, o pó a ser moído é colocado em um recipiente estacionário juntamente com os meios de moagem. Esta mistura é então agitada por um eixo central que possui aletas girando em alta velocidade, como ilustrado na Figura 8.

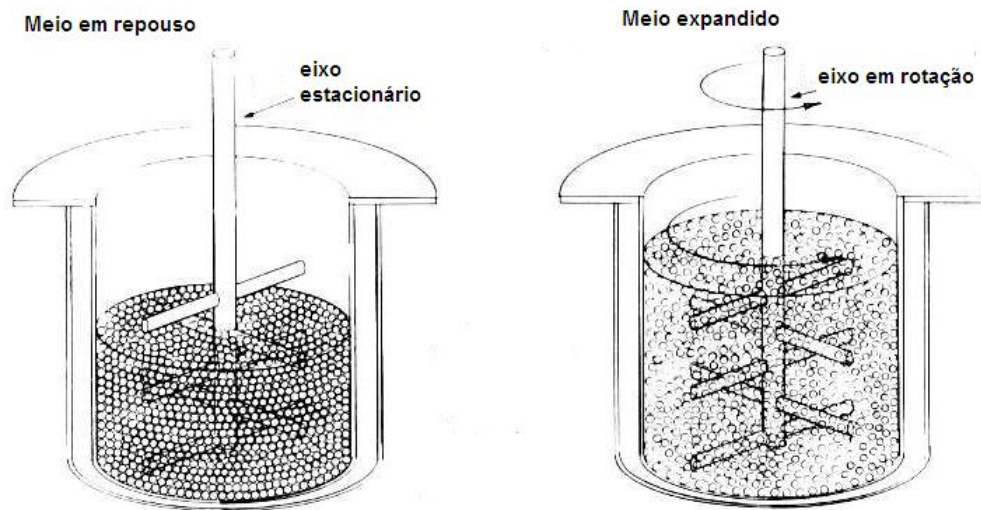


Figura 8: Mecanismo de funcionamento do moinho atritor

Fonte: Szegvari e Yang, 1999

Esse mecanismo faz com que os meios de moagem exerçam forças de cisalhamento e de impacto sobre o material resultando na diminuição do tamanho da partícula (SURYANARAYANA, 2001).

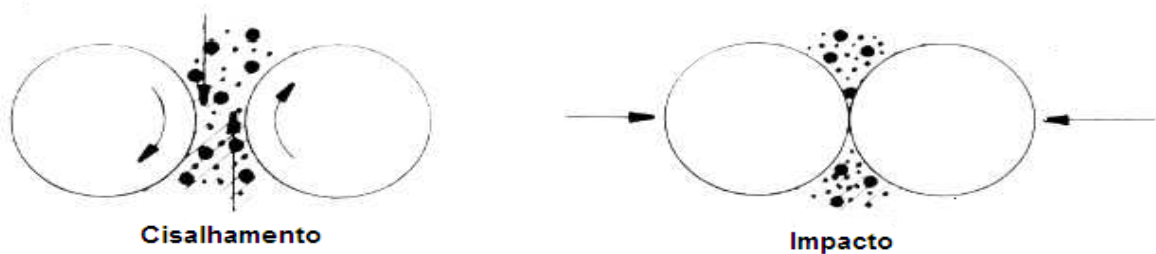


Figura 9: Forças exercidas no moinho de alta energia do tipo atritor

Fonte: Szegvari e Yang, 1999

### 2.4.3 Sinterização

A sinterização é um processo termicamente ativado onde um sistema de partículas (agregado de pó ou compactado) adquire uma estrutura sólida coerente, através da redução da área superficial específica, resultando na formação de contornos de grãos e crescimento de pescoços de união interparticular, levando o sistema geralmente à densificação e contração volumétrica (GOMES,1995). É nessa etapa que as partículas já conformadas ganham resistência mecânica e

adquirem quase todas as suas propriedades finais (SILVA, 1998). A Figura 10 ilustra de maneira geral as etapas do processo de sinterização.

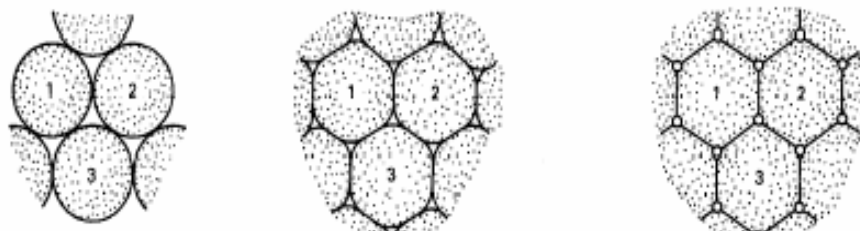


Figura 10: Representação esquemática das etapas do processo de sinterização

Como visto na figura acima, o processo envolve o decréscimo da energia livre superficial do aglomerado de partículas conseguido através da diminuição total da superfície do sistema, ou seja, as partículas pequenas se convertem em partículas maiores em menor quantidade (crescimento do grão e densificação do material).

Vários parâmetros podem influenciar o processo de sinterização, tais como: temperatura e tempo de sinterização; tamanho e distribuição de tamanho de partículas e poros na amostra; homogeneidade da mistura; composição do material, incluindo aditivos; atmosfera de sinterização e pressão de compactação, dentre outros (CALLISTER, 1994).

No processo de sinterização, dependendo das fases envolvidas, destacam-se basicamente dois tipos de sinterização: por reação no estado do sólido e sinterização por fase líquida.

Na produção de eletrólitos sólidos cerâmicos à base de céria o processo de sinterização predominante é a sinterização no estado sólido. Esse método é o mais utilizado, pois produz cerâmicas com excelentes propriedades mecânicas, elétricas e ópticas. Neste tipo de sinterização os componentes permanecem no estado sólido durante toda a sinterização e materiais com altas densidades podem ser conseguidos.

### 2.4.3.1 Sinterização em estado sólido

Na sinterização em estado sólido o transporte de massa se dá sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. Este tipo de sinterização acontece basicamente em três estágios: inicial, intermediário e final.

O estágio inicial é caracterizado pelo surgimento das ligações entre as partículas nas regiões de contato até a formação de pescoços entre elas e com o avanço do processo o número de poros é diminuído. Corresponde a uma microestrutura com grande gradiente de curvatura e pequena retração do material (FLECK, 2001). A força motriz para o fluxo de átomos na direção do pescoço é a redução na energia total do sistema. Um aumento da temperatura, bem como a presença de partículas pequenas, são fatores responsáveis pelo transporte mais rápido de matéria, acelerando a densificação (GERMAN, 1996).

O estágio intermediário é caracterizado pela densificação do compacto e pelo decréscimo dos diâmetros dos poros interligados dando origem a uma nova microestrutura ocasionando o surgimento das principais propriedades do material sinterizado (GOMES, 1995). Pode ocorrer considerável crescimento de grão nos últimos momentos acarretando porosidade em locais isolados da estrutura. O crescimento do grão e a separação dos poros do contorno de grão prejudicam a densificação do compacto (COSENTINO, 2006).

No estágio final, ocorre o isolamento e eliminação gradual da porosidade. Os poros são fechados e esféricos, o crescimento de grão é evidente e a porosidade total é baixa (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976). A Figura 11 exemplifica a sequência de estágios de sinterização.

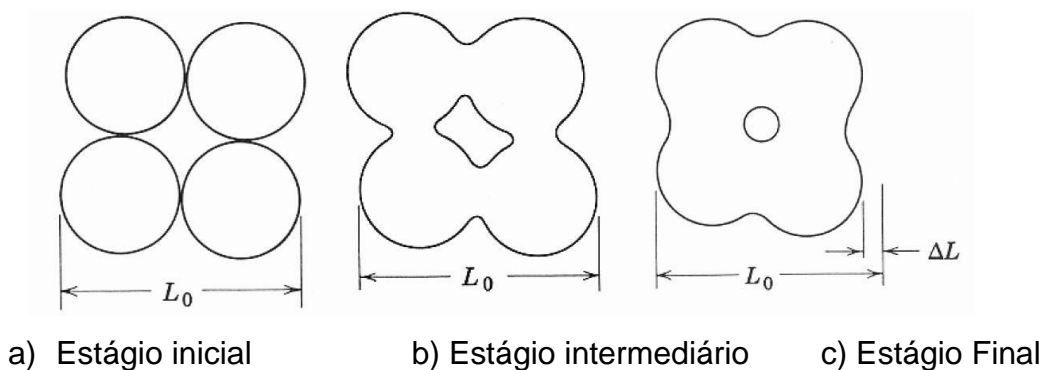


Figura 11: Exemplo esquemático dos estágios de sinterização

Fonte: Kingery, 1960



É sabido que no terceiro estágio da sinterização, os parâmetros tempo e temperatura apresentam uma influência considerável na microestrutura do material, promovendo no caso de materiais a base de  $\text{CeO}_2$ , o crescimento acelerado dos grãos (MORI, 2006).

No primeiro estágio da sinterização por estado sólido são identificados seis mecanismos de transporte de matéria e são esses que determinam a ação do fluxo de massa durante a sinterização. Podem ser classificados em superficiais ou volumétricos. Na Tabela 3 a seguir estão listados esses mecanismos.

Tabela 3: Mecanismos de transporte de matéria durante o primeiro estágio da sinterização

<b>Mecanismos</b>	<b>Meios de transporte</b>	<b>Fonte</b>	<b>Absorvedor</b>
<b>1</b>	Difusão superficial	Superfície	Pescoço
<b>2</b>	Difusão em Volume	Superfície	Pescoço
<b>3</b>	Transporte de Vapor	Superfície	Pescoço
<b>4</b>	Difusão via contornos de grão	Contorno de grão	Pescoço
<b>5</b>	Difusão em volume	Contorno de grão	Pescoço
<b>6</b>	Difusão em volume	Discordâncias	Pescoço

Fonte: Ashby, 1974

O transporte superficial de matéria pode ocorrer por mecanismos de evaporação-condensação, difusão superficial e difusão volumétrica. Nestes casos, o pescoço cresce sem que ocorra a densificação, pois não há alteração no espaçamento entre as partículas devido ao fluxo de massa. Já o transporte volumétrico de matéria pode ser realizado por difusão na rede, difusão por contornos de grãos ou escoamento viscoso (GERMAN, 1996). Os mecanismos atômicos de transporte de massa estão explicitados na Figura 12.

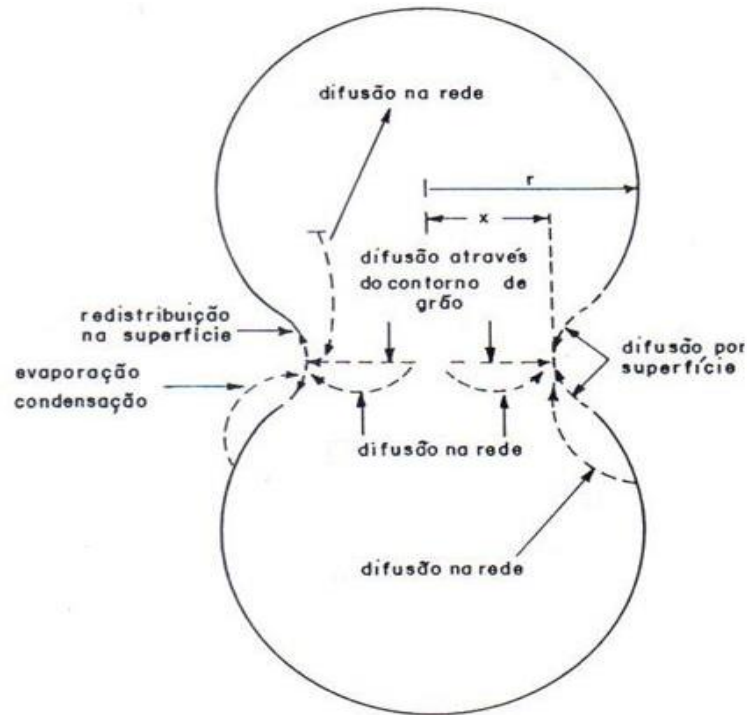


Figura 12: Mecanismos de transporte de massa no estágio inicial da sinterização

Fonte: German, 1996

No mecanismo de evaporação-condensação, com o aumento da temperatura ocorre o aumento da pressão de vapor, o que leva ao aumento do fluxo de massa via fase vapor. Na difusão superficial, o transporte de matéria ocorre ao longo das superfícies das partículas, que são rugosas e incluem defeitos, tais como vacâncias. É um processo ativo principalmente durante o aquecimento do material (GERMAN, 1996).

O transporte volumétrico de matéria pode ser realizado por difusão volumétrica, difusão por contornos de grãos ou escoamento plástico. Nestes mecanismos, geralmente mais ativos em altas temperaturas, ocorre a retração do material durante a sinterização, pelo fluxo de massa do interior da partícula que se deposita no pescoço.

A difusão volumétrica ocorre devido ao gradiente de concentração de vacâncias, levando um fluxo de massa para o pescoço com a consequente retração do material. A difusividade é função do número e mobilidade de vacâncias (GERMAN, 1996).

No mecanismo de difusão por contorno de grão a matéria é removida ao longo dos contornos e depositada na interseção dos contornos com a superfície do pescoço. No transporte de matéria por escoamento plástico, o transporte de matéria ocorre pela estrutura de discordâncias no material, que interagem com as vacâncias durante a sinterização (GERMAN, 1996).

#### 2.4.3.2 Sinterização em duas etapas

Atualmente, as pesquisas com materiais cerâmicos têm se voltado na busca de formas alternativas de sinterização com intuito de obter materiais nanocristalinos, com altas densidades e microestruturas homogêneas. O forte interesse pela obtenção de materiais cerâmicos com microestruturas homogêneas e refinadas está no fato de que esse tipo de microestrutura leva à obtenção de materiais com propriedades diferenciadas daquelas apresentadas por esses mesmos materiais, com microestruturas mais grosseiras.

Dentre as técnicas promissoras para obtenção de cerâmicas nanoestruturadas destacam-se: sinterização por plasma e prensagem a quente, porém essas técnicas de sinterização utilizam equipamentos sofisticados inviabilizando o processo (LEE et al., 2003; WEIBEL et al., 2007). Um novo método de sinterização que alia baixo custo e eficiência tem sido proposto, a sinterização por duas etapas (*two step sintering-TSS*). Este método tem como finalidade a obtenção de cerâmicas densas com pequenos tamanhos médios de grãos.

A sinterização em duas etapas (*two step sintering*) consiste em:

- Aquecimento do compacto até a temperatura de sinterização mantendo-o por um curto período de tempo (poucos minutos).
- Redução da temperatura por volta de  $0,8 T_{\text{sinterização}}$  onde se prolonga o tratamento mais demorado (dezenas de horas).

Estudos reportam que para se obter sucesso na sinterização em duas etapas é necessário que sejam atingidas densidades em torno de 70% ou mais na primeira etapa da sinterização ( $T_1$ ), uma vez que esta densidade crítica é alcançada, uma temperatura ( $T_2$ ) mais baixa é suficiente para se alcançar a densidade plena. A cinética desta última etapa é lenta, porém suficiente para que se atinjam altas densidades e seja suprimido o crescimento de grãos (CHEN e WANG, 2000).

Segundo Chen e Wang, na *two step sintering* existe um intervalo de temperatura chamado de “janela cinética” onde a densificação do material está em operação, enquanto o movimento dos contornos de grãos está suprimido. A sinterização que se processa neste intervalo de temperatura resulta na eliminação da porosidade residual sem predominância de crescimento de grão. Isso ocorre como consequência da supressão da migração de contorno de grão, enquanto a difusão contorno - grão permanece ativa. A migração de contorno de grão é um processo termicamente ativado e pode, assim, ser suprimida com a redução da temperatura (CHEN e WANG, 2000).

Lapa e colaboradores estudaram a codopagem e a sinterização por duas etapas de eletrólitos de céria dopados com Ítrio (YCO) e Gadolínio (CGO). Ambos os eletrólitos foram codopados com 0,5%mol de  $Ga_2O_3$  com o intuito de aumentar a densificação, e submetidos a vários perfis de sinterização por duas etapas para obtenção de cerâmicas densas e com pequenos tamanhos médios de grãos. Foram conseguidas densidades de até 94% da densidade teórica para as amostras de YCO sinterizadas no perfil onde  $T_1= 1.300^{\circ}C$  e  $T_2= 1.150^{\circ}C$ , a condutividade do contorno de grão foi melhorada, mas em detrimento da condutividade do grão, resultando em condutividade total não muito maior do que os valores já conhecidos. Nas amostras codopadas o  $Ga_2O_3$  teve um discreto efeito na densificação das amostras (LAPA et al.,2009).

Maca e colaboradores estudaram a influência da sinterização por duas etapas na microestrutura de óxidos cerâmicos com três estruturas cristalinas distintas: a alumina hexagonal ( $Al_2O_3$ ), a zircônia tetragonal (estabilizada com 3%mol de  $Y_2O_3$ ) e a zircônia cúbica (8% mol de  $Y_2O_3$ ). As microestruturas obtidas para as cerâmicas sinterizadas por duas etapas foram comparadas com as obtidas por sinterização convencional. Os resultados mostraram que a eficiência da sinterização por duas etapas nestas cerâmicas foi mais dependente da estrutura cristalina do que da granulometria, sendo a cerâmica de zircônia cúbica (8% mol de  $Y_2O_3$ ) a que apresentou significativa redução no tamanho médio de grão para a cerâmica sinterizada; este valor foi duas vezes menor que o da cerâmica sinterizada convencionalmente (MACA; POUCHLY; ZALUD, 2010).

Wang e colaboradores estudaram o efeito da sinterização em duas etapas nas cerâmicas de Alumina contendo 5%mol de Zircônia, e constataram que a dopagem com zircônia ajuda a inibir o crescimento do grão na segunda etapa da

sinterização quando comparado com as amostras de alumina pura e com a sinterização em duas etapas foram alcançadas densidades em torno de 99% da densidade teórica e tamanhos de grãos submicrométricos (0,62 – 0,78  $\mu\text{m}$ ) (WANG; HUANG; WU, 2009).

Mazaheri e colaboradores utilizaram a sinterização em duas etapas em óxido de zinco (ZnO) e obtiveram densidade maior que 98% da densidade teórica com tamanhos de grãos menor que 1 $\mu\text{m}$ , enquanto os sinterizados pelo método convencional possuíam tamanhos de grão de aproximadamente 4 $\mu\text{m}$ . Uma densidade inicial em torno de 78% da densidade teórica foi necessária para a obtenção das cerâmicas densas sem crescimento de grão (MAZAHERI; ZAHEDI; SADRNEZHAAD, 2008).

Wright e colaboradores estudaram o efeito da sinterização em duas etapas na microestrutura e na permeabilidade a gás de eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) e constataram que nos quatro perfis de sinterização utilizados a densificação (~97%DT) foi acompanhada de crescimento de grão. Três dos quatro perfis de sinterização utilizados apresentaram permeabilidade a gás menor do que de amostras sinterizadas convencionalmente, embora seja necessário avaliar outros parâmetros antes de fazer previsões a respeito da permeabilidade a gás nestas cerâmicas (WRIGHT, 2008).

Mazaheri e colaboradores utilizaram a sinterização em duas etapas para a zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria. Os resultados obtidos mostraram o aumento na tenacidade a fratura e diminuição do tamanho de grão (MAZAHERI; ZAHEDI; SADRNEZHAAD, 2009).

Como foi descrito anteriormente, o método de sinterização em duas etapas foi utilizado em diferentes pesquisas com materiais diversos. Para cada pesquisa o método foi adaptado de acordo com o material em estudo, em alguns casos o resultado não foi satisfatório, o que pode ter sido influenciado por vários parâmetros como: material de partida, rota de síntese, taxa de aquecimento, etc.

---

# **CAPÍTULO 3**

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

---

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 SÍNTESE DOS PÓS

A seguir, serão apresentados os materiais de partida utilizados na síntese dos pós cerâmicos para eletrólito de CCOS, a metodologia de síntese e de processamento desses pós e as técnicas utilizadas para caracterizá-los.

#### 3.1.1 Materiais de partida

Na síntese dos pós de  $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-(x/2)}$  pelo método dos precursores poliméricos foram utilizados os reagentes listados na Tabela 4:

Tabela 4: Reagentes utilizados nas sínteses dos pós

Reagentes utilizados na síntese dos pós	Marca	Pureza
Nitrato de Cério (III) hexahidratado	Sigma-Aldrich	99,99%
Nitrato de Európio (III) pentahidratado	Sigma-Aldrich	99,9%,
Ácido Cítrico monohidratado (P.A)	Vetec	99.5%
Etilenoglicol	Vetec	99.5%

#### 3.1.2 Metodologia

A metodologia utilizada na síntese, processamento e caracterização dos compostos de  $Ce_{0,9}Eu_{0,1}O_{1,95}$ ,  $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,90}$  e  $Ce_{0,7}Eu_{0,3}O_{1,85}$  estão representados na Figura 13.

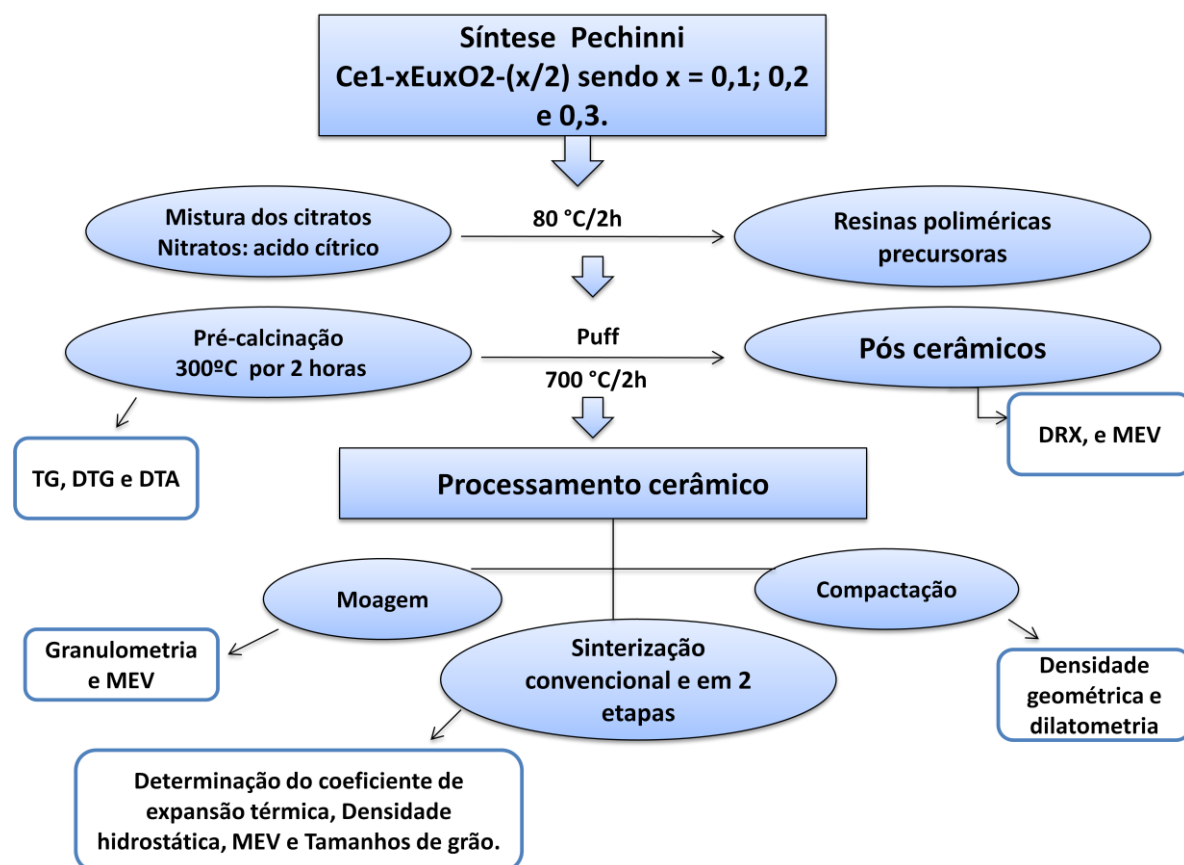


Figura 13: Fluxograma dos procedimentos utilizados na síntese, processamento e caracterização dos compostos de  $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-(x/2)}$  sendo  $x = 0,1; 0,2$  e  $0,3$

Com o objetivo de obter melhores resultados foram estudadas três porcentagens diferentes de dopante: 10%, 20% e 30%, ou seja,  $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-(x/2)}$  sendo  $x = 0,1; 0,2$  e  $0,3$ .

Na síntese dos pós pelo método dos precursores poliméricos foram preparadas soluções de citrato de cério a partir do nitrato de cério  $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$  e ácido cítrico  $[C_6H_8O_7 \cdot H_2O]$ . Foi utilizada uma relação molar metal: ácido cítrico igual a 1:3,5. O ácido cítrico foi dissolvido em água deionizada a 70°C e mantido sob agitação durante aproximadamente 10 minutos, quando então, foi dissolvido o nitrato de cério, do qual foi mantido sob agitação e temperatura constantes durante 1 hora sendo, portanto, dissolvido o nitrato de európio  $[Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$  nas proporções requeridas nas mesmas condições de temperatura e agitação.

Após o tempo predeterminado (1 hora) foi acrescido o etileno glicol  $[C_2H_6O_2]$  na solução dos citratos metálicos, estabelecido estequiometricamente na proporção de 60:40 (ácido cítrico/etileno glicol). As soluções foram mantidas sob agitação de



80°C por aproximadamente 2 horas para formação das resinas poliméricas, por meio da evaporação da água e de NO<sub>x</sub>.

### **3.1.3 Calcinação**

As resinas obtidas ao término da síntese foram pré-calcinadas em forno tipo mufla (EDG) a 300°C por 2 horas com razão de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>. para a queima e eliminação inicial da matéria orgânica. O pó resultante da pré-calцинаção é denominado “puff”. Após a pré-calцинаção, os “puffs” foram desagregados em almofariz para então serem calcinados em atmosfera de ar a 700°C com razão de aquecimento de 2 °C.min<sup>-1</sup> para eliminação residual de matéria orgânica e formação da estrutura fluorita.

### **3.1.4 Desaglomeração dos pós**

Os pós calcinados a 700 °C foram submetidos a uma etapa de moagem para desaglomeração. A moagem foi realizada em moinho de alta energia do tipo atritor acoplado a um controlador de velocidade, utilizando-se como meio de moagem bolas de zircônia-céria, frasco de polietileno e álcool isopropílico (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH). Os pós foram moídos por 1 hora à velocidade de 500 rpm.

Após a moagem, os pós foram submetidos à secagem rápida em cadinho de porcelana pré-aquecido a 110°C para completa volatilização do álcool e secagem total dos pós, foi necessária uma posterior desaglomeração em almofariz.

## **3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS**

### **3.2.1 Análise térmica**

Foram realizadas análises termogravimétricas (TG) e termogravimétrica-diferencial (DTA) dos pós de Ce<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>2-(x/2)</sub> com x = 0,1; 0,2 e 0,3 pré-calcinados a 300 °C para verificar suas variações de massa e as reações envolvidas em função da temperatura. Os ensaios foram realizados em uma balança Shimadzu TG/DTA-60H sob um fluxo de ar de 50ml.min<sup>-1</sup>, na faixa de temperatura entre 25°C e 900°C

com razão de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , em que foi Alumina alfa foi empregada como material de referência.

### **3.2.2 Difratomia de Raios X**

A difratometria de raios X foi utilizada para identificação da fase formada e da cristalinidade dos pós de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-(x/2)}$  com  $x = 0,1; 0,2$  e  $0,3$ . As análises foram realizadas em um equipamento Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com varredura angular ( $2\theta$ ) na faixa entre  $10^{\circ}$  e  $90^{\circ}$ . Para identificação das fases cristalinas, os dados obtidos foram comparados às fichas do banco de dados do ICDD- *International Center of Diffraction Data*.

O cálculo do tamanho de cristalito e os parâmetros de rede foram determinados por refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios X, através do programa MAUD.

### **3.2.3 Distribuição dos tamanhos de partícula**

Para a determinação da distribuição dos tamanhos de partícula dos pós antes e após a etapa de moagem foi utilizado um granulômetro com espalhamento a laser da marca Cilas modelo 1064. Para esta análise os pós foram previamente dispersos em água.

## **3.3 PROCESSAMENTO DOS ELETRÓLITOS**

Os pós moídos/desaglomerados foram separados em alíquotas de aproximadamente 0,6 gramas e então compactados em matriz de diâmetro interno de 8 mm utilizando-se uma prensa uniaxial e pressão de compactação de 60 MPa.

Os compactos possuíam geometria cilíndrica e dimensões de aproximadamente 8 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, como ilustrado na Figura 14.

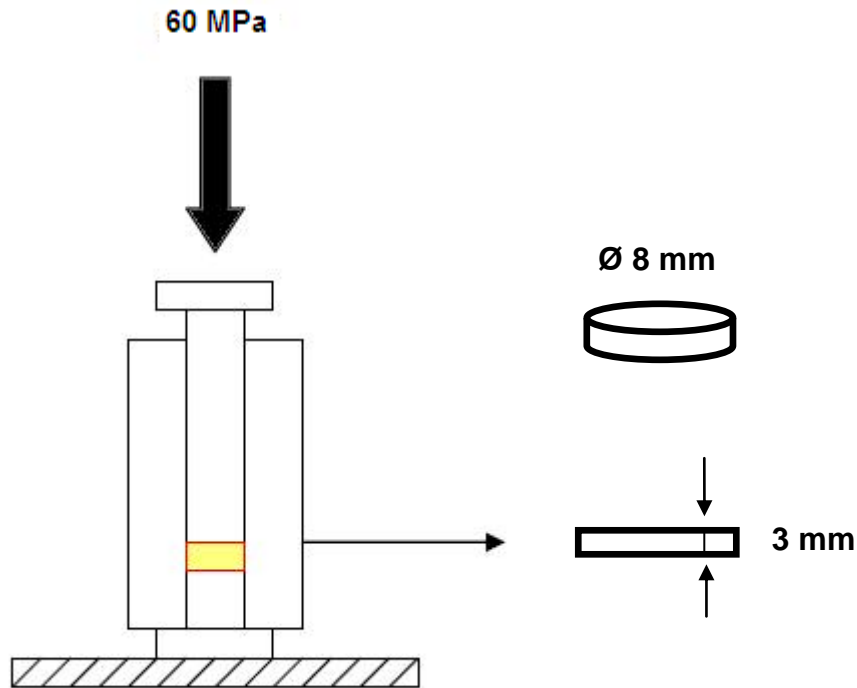


Figura 14: Representação da matriz de compactação e das dimensões do compacto cerâmico

A fim de determinar as condições adequadas de sinterização, os compactos cerâmicos foram submetidos ao ensaio de dilatometria. Neste trabalho, os ensaios foram conduzidos com taxa constante de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até a temperatura de  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  em um dilatômetro BP Engenharia modelo RB11 5.

Após definidas as temperaturas de sinterização, os compactos cerâmicos foram sinterizados em forno tubular da BP Engenharia por dois perfis de sinterização: a convencional e em duas etapas. O uso da técnica de sinterização em duas etapas permite a obtenção de cerâmicas densas com pequenos tamanhos médios de grãos. Ela consiste em aquecer o material até sua temperatura de sinterização ( $T_{\text{sint}}$ ), seguido de resfriamento imediato a uma temperatura ligeiramente inferior ( $\sim 0,8T_{\text{sint}}$ ), onde se processa o tratamento térmico mais prolongado. Ambos os perfis de sinterização estão representados por meio de gráficos nas Figuras 15 e 16.

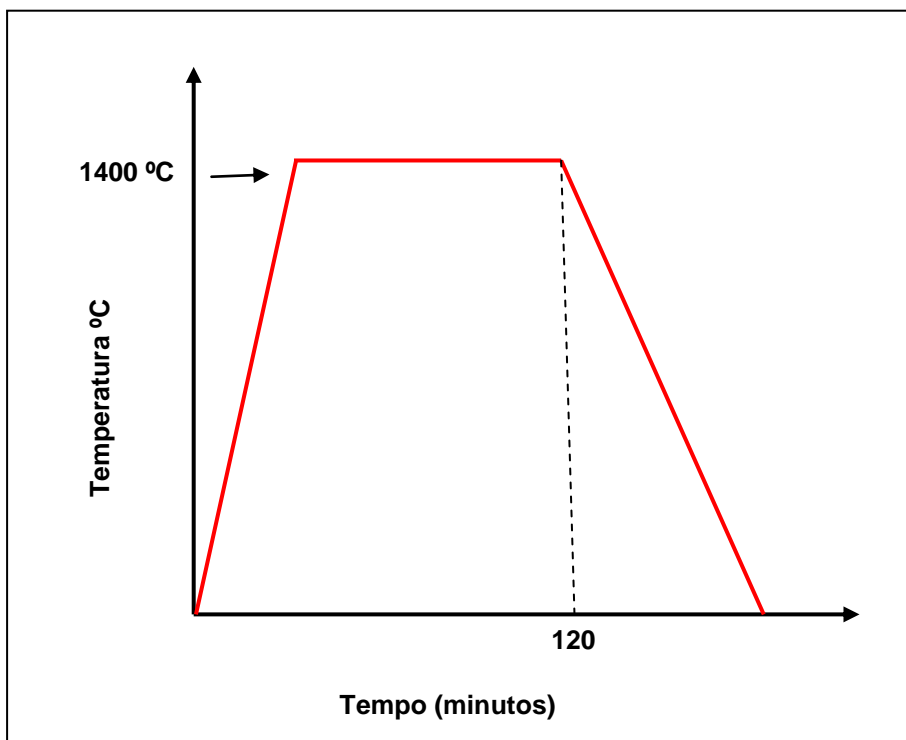


Figura 15: Representação esquemática do perfil de sinterização convencional

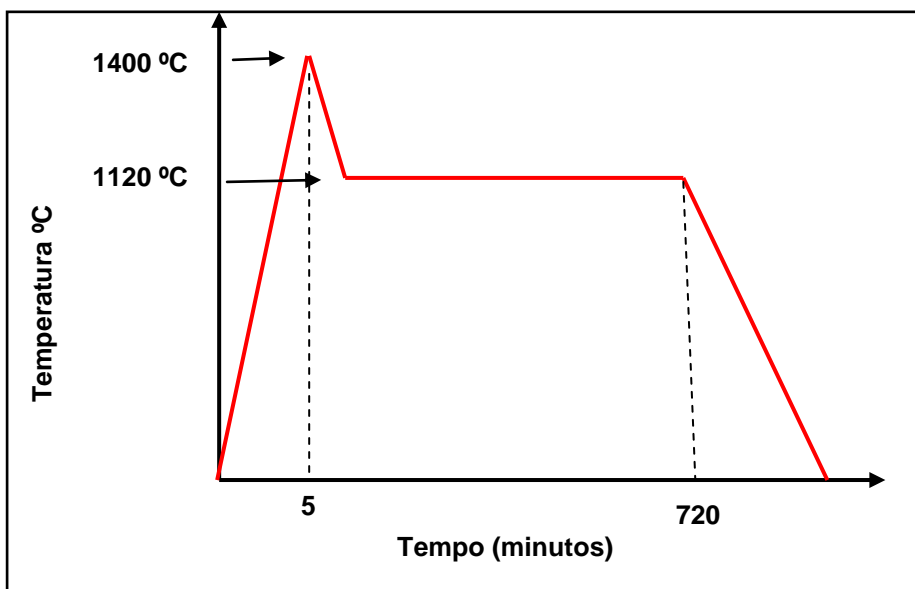


Figura 16: Representação esquemática do perfil de sinterização em duas etapas (Two step sintering)

Na Tabela 5 estão listados os parâmetros utilizados nos dois perfis de sinterização.

Tabela 5: Parâmetros de sinterização

	Temperatura	Taxa de aquecimento	Patamar de Sinterização
<b>Sinterização Convencional</b>	$T_{\text{sint.1}} = 1400^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	120 minutos
<b>2 Step - Sintering</b>	$T_{\text{sint.1}} = 1400^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{sint.2}} = 1120^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_{\text{sint.1}} - 5$ minutos $T_{\text{sint.2}} - 720$ minutos

\* $T_{\text{sint.1}}$ = temperatura de sinterização 1    \* $T_{\text{sint.2}}$ = temperatura de sinterização 2

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

#### 3.4.1 Determinação do coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ )

A determinação dos coeficientes de expansão térmica foi realizada nas amostras de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-(x/2)}$  sendo  $x = 0,1; 0,2$  e  $0,3$  sinterizadas pelo método convencional e por sinterização em duas etapas. O ensaio foi conduzido da temperatura ambiente até  $1.000^{\circ}\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em um dilatômetro BP Engenharia.

#### 3.4.2 Determinação da densidade

Todos os compactos cerâmicos tiveram seus diâmetros, espessuras e massas determinadas antes e após a sinterização para os cálculos das densidades geométricas.

Com o intuito de verificar a porosidade das amostras sinterizadas, calculou-se também a densidade hidrostática de acordo com o princípio de Arquimedes, que consiste em determinação das massas da amostra seca, da amostra úmida e da amostra imersa, com base na seguinte metodologia:

- Secar a amostra em estufa por 2 horas e pesar a massa da amostra seca ( $M_s$ );

- Colocar a amostra submersa em água por 24 horas, retirar o excesso de água e pesar a massa úmida ( $M_u$ );
- Por fim, colocar a amostra no porta-amostra da balança e medir a massa imersa ( $M_i$ );

Após determinação das massas, a densidade é calculada por meio da seguinte equação:

$$\rho = \frac{M_s \times \rho_{\text{água}}}{M_u - M_i} \quad (7)$$

Onde:

$\rho$  = densidade ( $\text{g/cm}^3$ )

$M_s$  = Massa da amostra seca

$M_u$  = massa da amostra úmida

$M_i$  = massa da amostra imersa

### 3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise microestrutural das amostras sinterizadas foi feita por MEV em um microscópio da marca Phillipis modelo XL30-ESEM. Foram analisadas as superfícies de fratura previamente polidas e com contornos de grãos revelados por meio de tratamento térmico realizado  $100^\circ\text{C}$  abaixo da temperatura de sinterização durante 40 minutos, e recobertas com ouro por sputtering.

Através das micrografias obtidas foi possível medir os tamanhos de grãos das amostras sinterizadas através do método do intercepto linear com ajuda do programa computacional Image Tool. O método de contagem de interceptos envolve a contagem do número de grãos interceptados por uma linha de teste ou o número intersecções entre a linha de teste e os contornos de grãos, por unidade de comprimento da linha de teste. Estas medidas são usadas para calcular o comprimento do intercepto linear médio, que por sua vez é usado para determinar o tamanho de grão.

---

# **CAPÍTULO 4**

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

#### 4.1.1 Análise Térmica (TG/DTG e DTA)

As curvas termogravimétricas dos pós precursores tratados termicamente a 300°C estão indicados nas Figuras de 17 a 19. Os pós das três composições em estudo tiveram comportamentos semelhantes em relação à decomposição de suas massas. As curvas TG indicam uma primeira etapa de perda de massa referente à saída de água residual adsorvida nos sistemas (desidratação) na faixa de temperatura entre 30 e 100°C. A segunda etapa de perda de massa (200-400°C) está associada com a decomposição dos citratos. No intervalo entre 500°C e 600°C ocorre a formação de carbonatos e, por fim, entre 790-800°C, a perda de massa está associada à decomposição de CO<sub>2</sub> + CO.

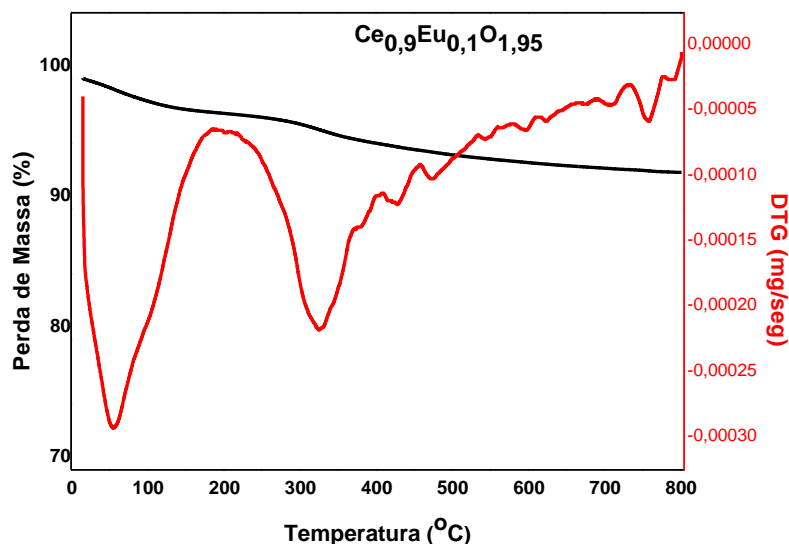


Figura 17: Curvas de TG/DTG do  $Ce_{0,9}Eu_{0,1}O_{1,95}$



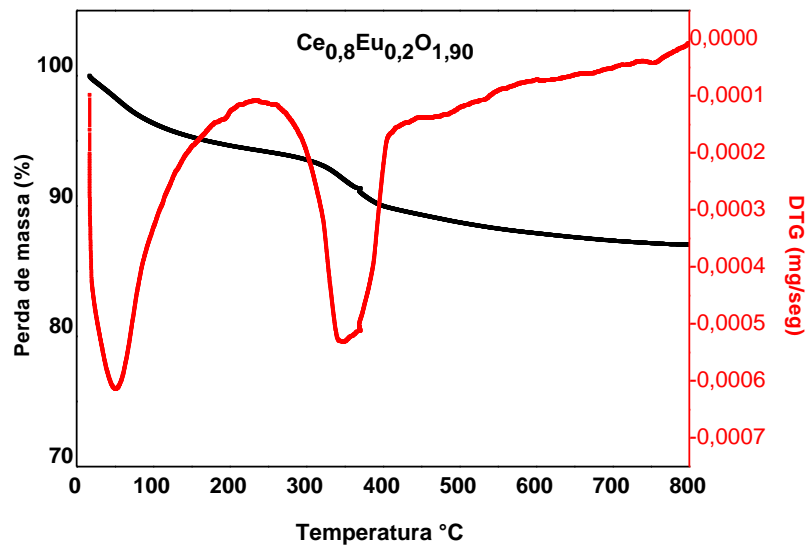


Figura 18: Curvas de TG/DTG do  $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,90}$

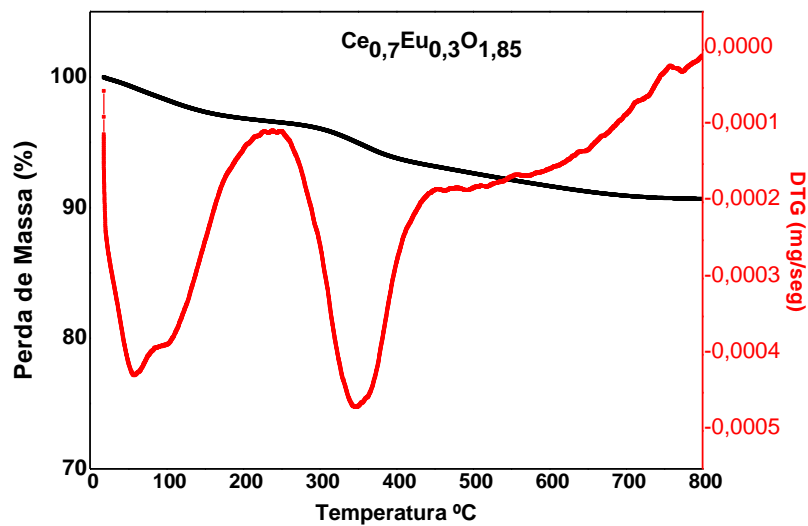


Figura 19: Curvas de TG/DTG do  $Ce_{0,7}Eu_{0,3}O_{1,85}$

Na Figura 20 têm-se as curvas de análise térmica diferencial (DTA) para as três composições podendo-se notar picos exotérmicos em torno da temperatura de 300°C para as três composições, sendo mais evidente para a composição  $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,90}$ .

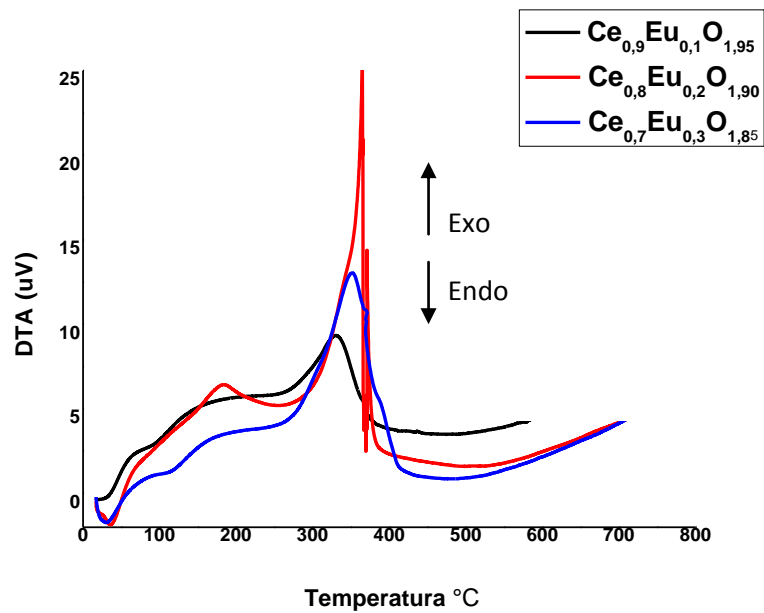


Figura 20: Curvas de DTA dos pós de  $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ ,  $\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{1,90}$ , e  $\text{Ce}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{O}_{1,85}$

O pico exotérmico em aproximadamente 300°C para as três composições está relacionado com o início da formação da estrutura cristalina do  $\text{CeO}_2$  (HERNANDEZ; BAUSTISTA, 2005; DÚRAN et al., 2002).

#### 4.1.2 Difratometria de Raios X (DRX)

Os dados de difração de raios X para os pós cerâmicos de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2(x/2)}$  sendo  $x = 0, 0,1; 0,2$  e  $0,3$  foram obtidos para os pós calcinados a 700 °C por 2 horas. Os picos de difração foram comparados com a carta JCPDF 43-1002 referente ao  $\text{CeO}_2$  devido à inexistência de cartas no banco de dados JCPDF referentes ao sistema céria-európio. A Figura 21 ilustra os difratogramas das composições em estudo, obtidos por refinamento Rietveld dos dados de difração usando o programa computacional Maud (LUTTEROTTI; MATHIES; WENK, 1999).

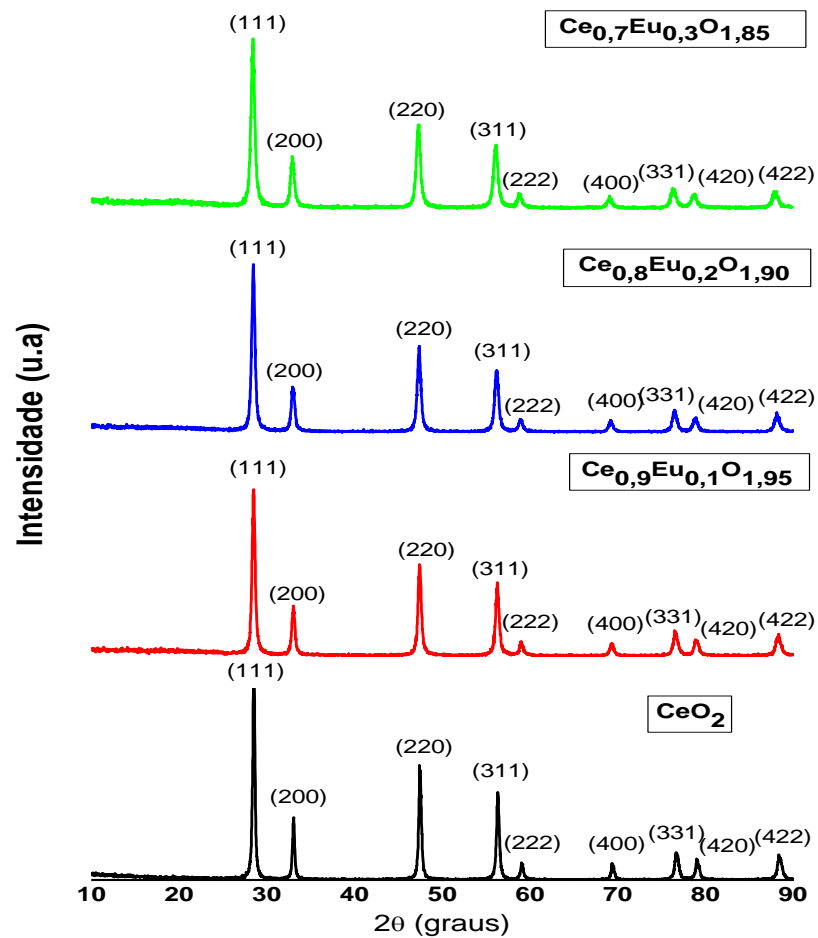


Figura 21: Difratoogramas de Raios X dos pós de  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-(x/2)}$  sendo  $x = 0,1; 0,2$  e  $0,3$  calcinados a  $700^\circ\text{C}$

O refinamento indicou que todos os pós cristalizaram em uma única fase cúbica do tipo fluorita, a mesma da céria pura ( $\text{CeO}_2$ ), apresentando grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . A Tabela 6 apresenta os indicadores para o refinamentos ( $R_{\text{wp}}$ ,  $R_{\text{exp}}$  e  $S$ ), o tamanho de cristalito e os parâmetros de rede de cada composição. A qualidade do refinamento pode ser monitorada pelo valor de  $S$ , que é obtido segundo a expressão:

$$S = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \quad (8)$$

Este indicador apresentou baixos valores ( $S < 1,48$ ), demonstrando que os refinamentos foram realizados com sucesso.

Tabela 6: Indicadores de refinamento, tamanho de cristalito e parâmetros de rede

Pó	Indicador			Tamanho de	Parâmetro de rede
	$R_{wp}(\%)$	$R_{exp}(\%)$	S	Cristalito (nm)	(nm)
-----				-----	-----
<b>CeO<sub>2</sub></b>	22,69	16,41	1,38	58, 51	0,54127
<b>Ce<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub></b>	24,12	16,46	1,46	40,70	0,54147
<b>Ce<sub>0,8</sub>Eu<sub>0,2</sub>O<sub>1,90</sub></b>	21,87	15,87	1,37	37,32	0,54284
<b>Ce<sub>0,7</sub>Eu<sub>0,3</sub>O<sub>1,85</sub></b>	22,17	16,14	1,37	34,68	0,54351

Analisando-se os parâmetros de rede para as três composições em estudo, é perceptível que estes aumentam proporcionalmente ao teor de dopante. Isso acontece porque para baixas concentrações de dopantes (10, 20 e 30%), como visto anteriormente, a solução sólida de céria-európia apresenta a mesma estrutura cristalina do CeO<sub>2</sub>, mas sofre alterações nos parâmetros de rede pela introdução do Eu<sup>+3</sup> que tem raio iônico 0,99Å (SHANNON, 1976) na posição do Ce<sup>+4</sup> que possui raio iônico de 0,90Å (SHANNON, 1976), sendo criadas vacâncias aniônicas de tal forma que o equilíbrio de cargas seja mantido.

#### 4.1.3 Distribuição do tamanho de partícula

Nas Figuras 22 a 24 são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica cumulativa e fracional ambas obtidas por espalhamento a laser dos pós de Ce<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub>, Ce<sub>0,8</sub>Eu<sub>0,2</sub>O<sub>1,90</sub>, Ce<sub>0,7</sub>Eu<sub>0,3</sub>O<sub>1,85</sub> antes e após a moagem em moinho Atritor.

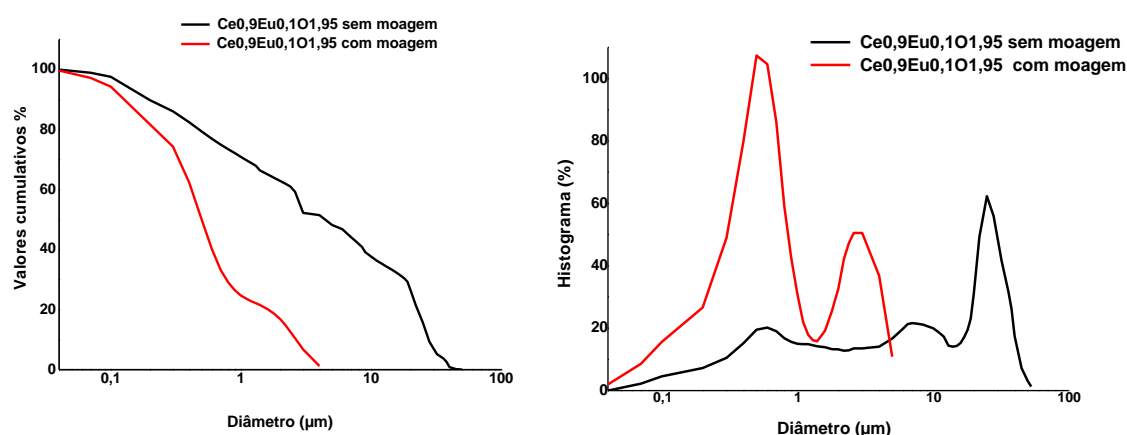


Figura 22: Curvas de distribuição granulométrica e histogramas dos pós de  $Ce_{0,9}Eu_{0,1}O_{1,95}$  antes e após a moagem

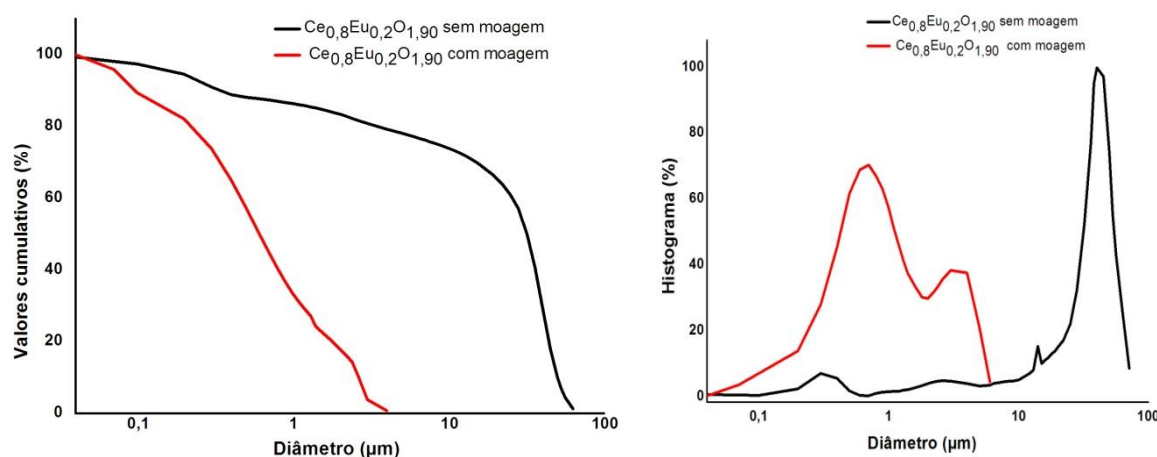


Figura 23: Curvas de distribuição granulométrica e histogramas dos pós de  $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,90}$  antes e após moagem

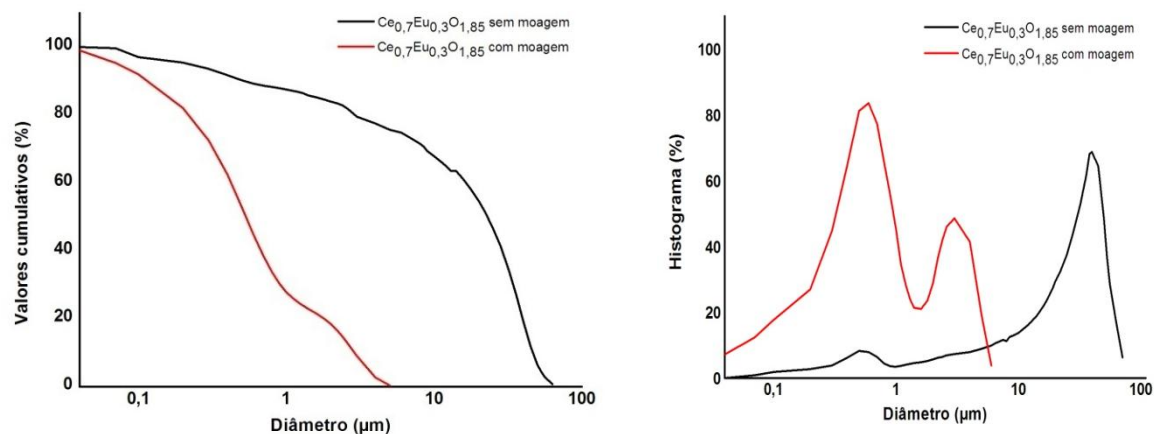


Figura 24: Curvas de distribuição granulométrica e histogramas dos pós de  $Ce_{0,7}Eu_{0,3}O_{1,85}$  antes e após moagem

É possível observar para as três composições, que o pó sem moagem apresentou uma larga faixa de tamanho de partícula com distribuição trimodal, característica de pó aglomerado. Para estes pós o diâmetro médio a 50% (**d50**) observado foi: para o  $Ce_{0,9}Eu_{0,1}O_{1,95}$   $d_{50}= 5,44 \mu m$ , para o  $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,90}$   $d_{50}= 31,89 \mu m$  e para o  $Ce_{0,7}Eu_{0,3}O_{1,85}$   $d_{50}= 22,90 \mu m$ . O estado de aglomeração das partículas é um fator que requer atenção em pós cerâmicos sintetizados por reações em fase líquida. Sabe-se que a aglomeração não controlada, que ocorre como consequência das forças de adesão que atuam na superfície das partículas pode dar origem a aglomerados fortes ou fracos. Os aglomerados fortes que não são defeitos na etapa de compactação influenciam na taxa de crescimento dos grãos e podem levar a uma densificação incompleta (HALLORAN, 1984).

Para as três composições com moagem é possível notar uma distribuição do tipo bimodal, com uma faixa mais estreita de tamanho de partícula, para estes pós o diâmetro médio a 50% (**d50**) foi de  $0,50 \mu m$  para o  $Ce_{0,9}Eu_{0,1}O_{1,95}$ ,  $0,71 \mu m$  para o  $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,90}$  e  $0,53 \mu m$  para o  $Ce_{0,7}Eu_{0,3}O_{1,85}$ . Esta redução de tamanho de partícula é atribuída à eficiência da etapa de moagem em moinho Atritor na desaglomeração dos pós o que o torna mais reativo e com capacidade de sinterização a temperaturas mais baixas.

#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das partículas/aglomerados dos pós de  $Ce_{0,9}Eu_{0,1}O_{1,95}$ ,  $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,90}$  e  $Ce_{0,7}Eu_{0,3}O_{1,85}$  com e sem a etapa de moagem foram observadas por microscopia eletrônica de varredura e são mostradas nas Figuras 25 a 27.

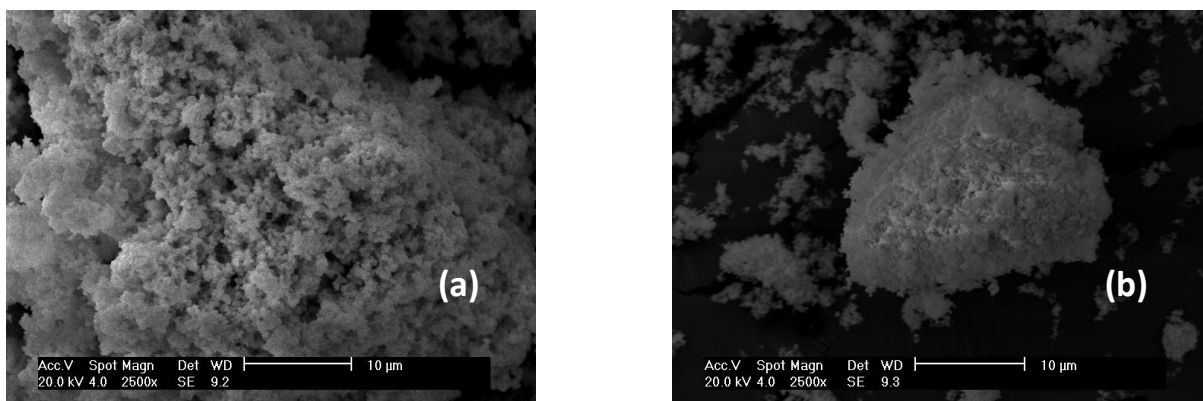


Figura 25: Morfologia das partículas/aglomerados do pós de  $Ce_{0,9}Eu_{0,1}O_{1,95}$  (a) sem moagem e (b) com moagem

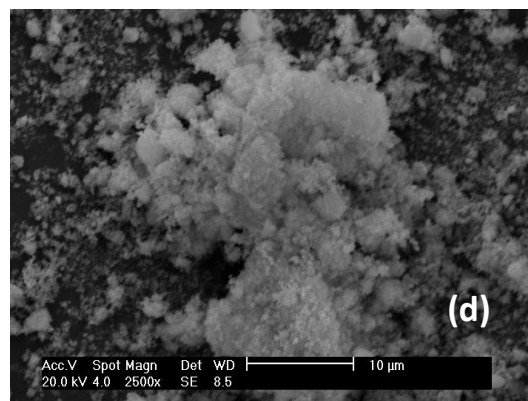
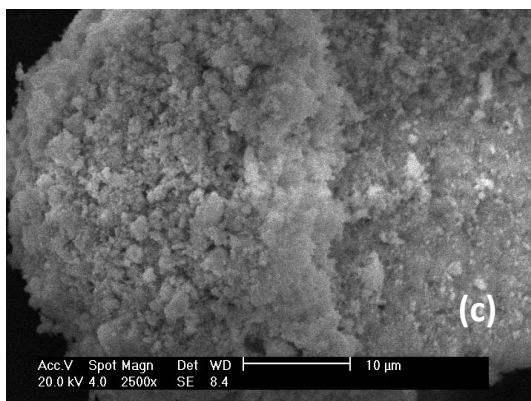


Figura 26: Morfologia das partículas/aglomerados do pós de  $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,90}$  (c) sem moagem e (d) com moagem

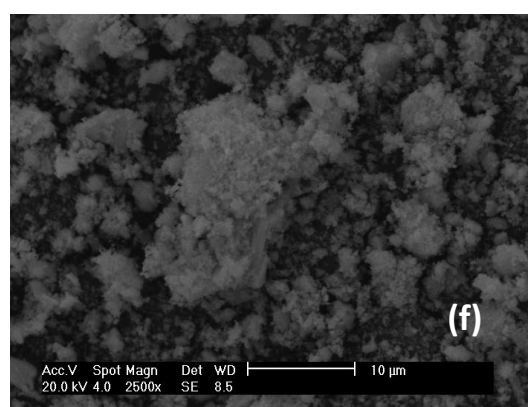
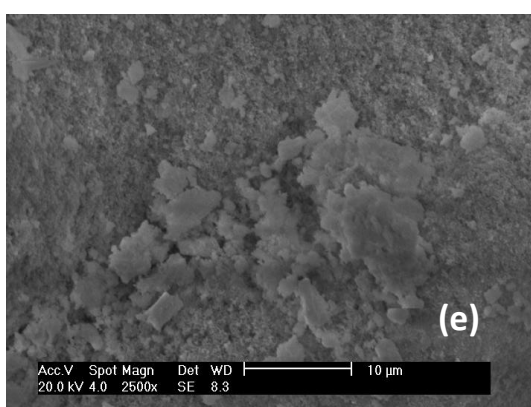


Figura 27: Morfologia das partículas/aglomerados do pós de  $Ce_{0,7}Eu_{0,3}O_{1,85}$  (e) sem moagem e (f) com moagem

É possível observar nas imagens dos pós sem moagem que os mesmos encontram-se na forma de aglomerados micrométricos, confirmando o valor obtido de diâmetro de partícula na análise granulométrica. Os aglomerados formados estão associados ao método de síntese utilizado (Pechini) que proporciona a obtenção de pós extremamente finos com forte tendência à aglomeração. Nas imagens dos pós com moagem (b, d e f) nota-se a eficiência da etapa de moagem com a redução dos aglomerados.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

### 4.2.1 Dilatometria

Nas Figuras 28 a 30 tem-se as curvas de dilatometria da sinterização das amostras de  $Ce_{0,9}Eu_{0,1}O_{1,95}$ ,  $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,90}$  e  $Ce_{0,7}Eu_{0,3}O_{1,85}$ . É possível observar

que as três amostras possuem comportamentos semelhantes, no estágio inicial (temperaturas <850°C) as amostras não apresentaram expansão ou retração. Acima de 850°C as amostras apresentaram significativa retração linear relacionada aos processos difusivos da sinterização.

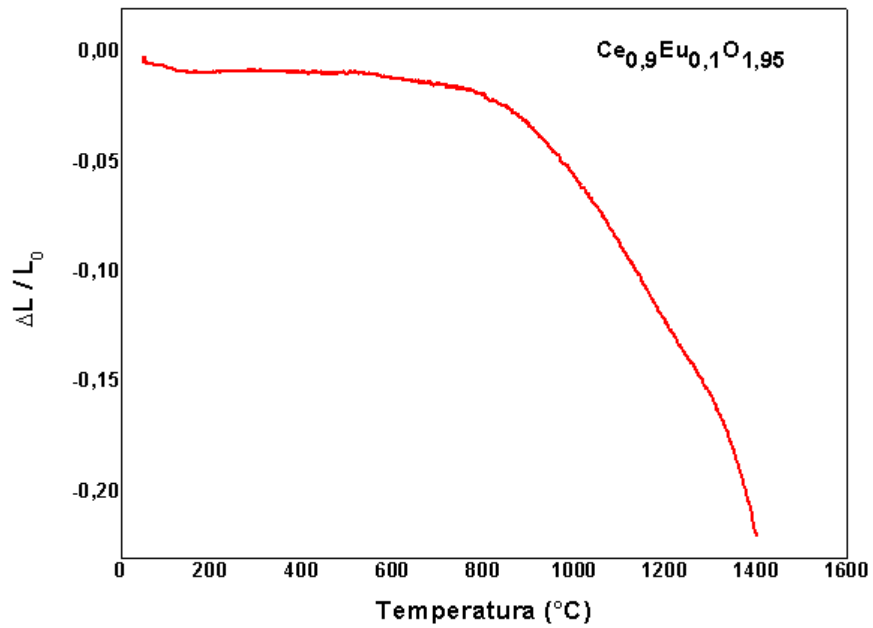


Figura 28: Curva de sinterização do  $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{1,95}$

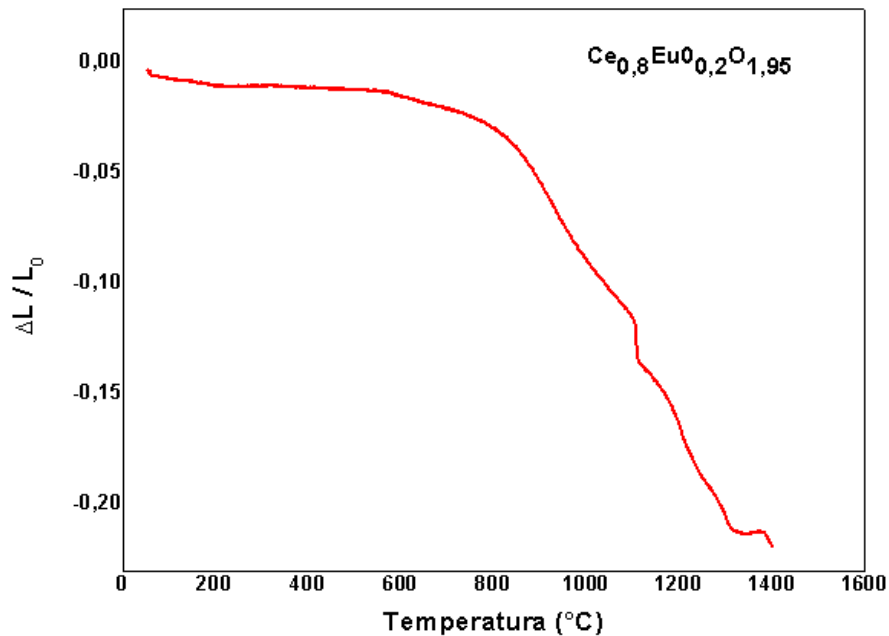


Figura 29: Curva de sinterização do  $\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{1,90}$



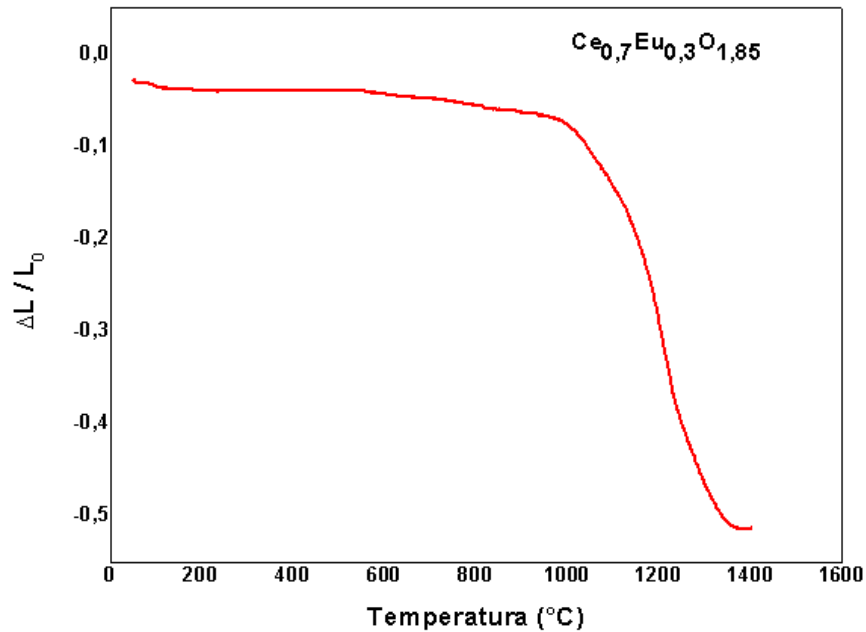


Figura 30: Curva de sinterização do Ce<sub>0,7</sub>Eu<sub>0,3</sub>O<sub>1,85</sub>

Aliando-se o fato da céria possuir baixa sinterabilidade, sendo necessárias temperaturas acima de 1.400 °C para sua completa densificação, e os dados obtidos por dilatometrias, onde a maior retração linear observada para as três composições foi na temperatura de 1.400°C; adotou-se esta como sendo a temperatura de sinterização. É interessante a obtenção de máxima densificação para o material do eletrólito a temperaturas inferiores a 1.500°C, uma vez que nesta temperatura o Ce<sup>4+</sup> passa a ser Ce<sup>3+</sup> e perde parte de suas propriedades (JADHAV et al., 2009).

#### 4.2.2 Coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ )

O estudo de expansão térmica das amostras sinterizadas é de grande importância, pois as células a combustível de óxido sólido operam em diferentes ciclos térmicos. As curvas de expansão térmica das amostras Ce<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub>, Ce<sub>0,8</sub>Eu<sub>0,2</sub>O<sub>1,90</sub> e Ce<sub>0,7</sub>Eu<sub>0,3</sub>O<sub>1,85</sub> sinterizadas por sinterização convencional e por sinterização em duas etapas estão mostradas nas Figuras de 31 a 33. É possível notar que as amostras possuem expansão térmica semelhante independente do método de sinterização.

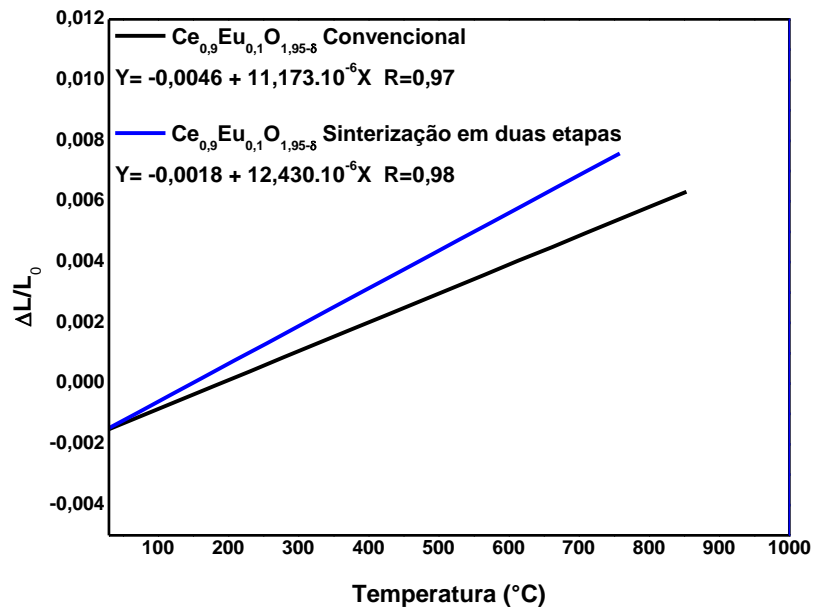


Figura 31: Coeficientes de expansão térmica da amostra de  $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  sinterizada por sinterização convencional e em duas etapas

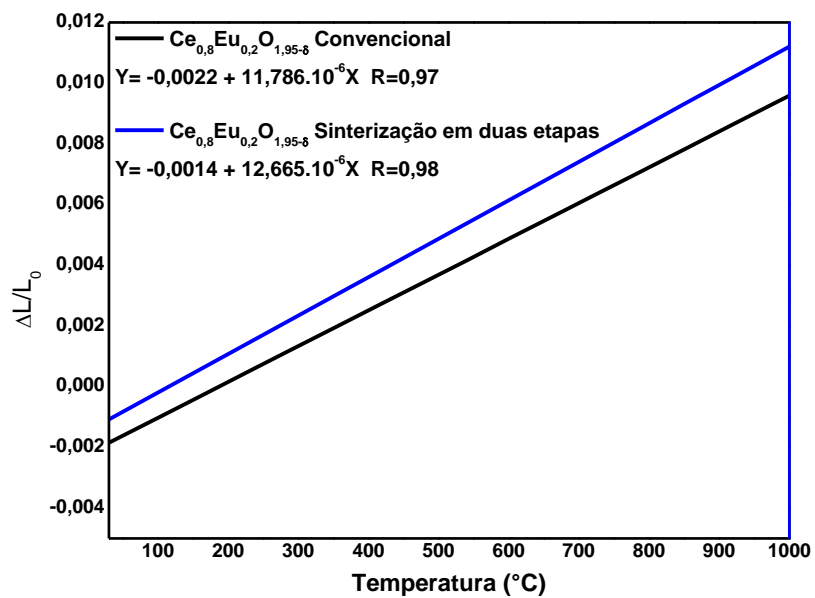


Figura 32: Coeficientes de expansão térmica da amostra de  $\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{1,90}$  sinterizada por sinterização convencional e em duas etapas

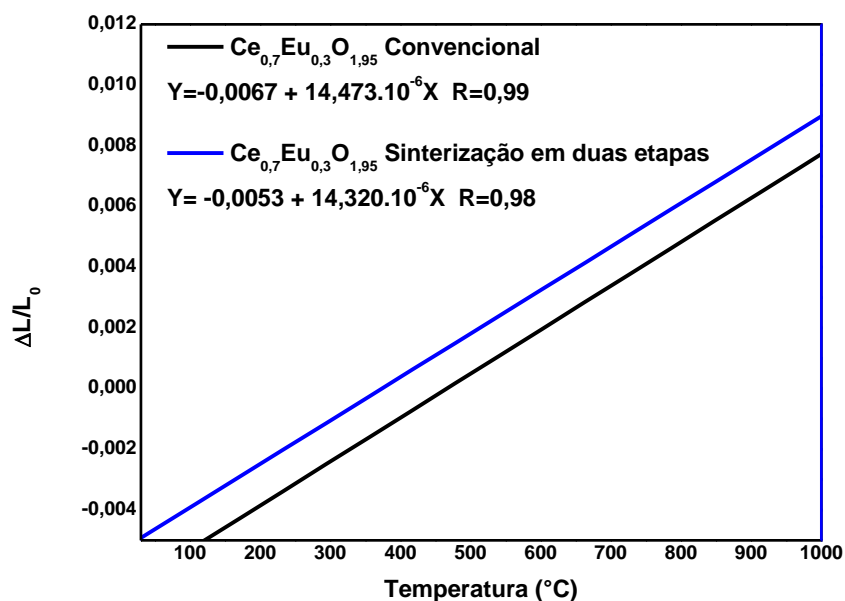


Figura 1

Figura 33: Coeficientes de expansão térmica da amostra de  $\text{Ce}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{O}_{1,85}$  sinterizada por sinterização convencional e em duas etapas

Os coeficientes de expansão térmica foram determinados ajustando-se cada curva experimental para uma reta, pelo método dos mínimos quadrados. Os valores ajustados estão listados na Tabela 7.

Tabela 7: Coeficientes de expansão térmica ( $\alpha$ )

Amostra	Coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) (25 - 1000 $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ - Convencional	$11,17 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
$\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ - 2 etapas	$12,43 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
$\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{1,90}$ - Convencional	$11,78 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
$\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{1,90}$ - 2 etapas	$12,66 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
$\text{Ce}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{O}_{1,85}$ - Convencional	$14,47 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
$\text{Ce}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{O}_{1,85}$ - 2 etapas	$14,32 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

De acordo com os dados da tabela acima, os valores de coeficientes de expansão térmica ( $\alpha$ ) encontrados neste trabalho estão próximos aos da literatura  $\alpha = 13,17 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (Mandal; GROVER; TYAGI, 2006),  $\alpha = 14 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (SHUK et al., 2000) e é perceptível um aumento do mesmo quando o teor de dopante é de 30%.

Um dos desafios principais na pesquisa com CCOS é encontrar materiais para eletrodos e eletrólito com expansões térmicas similares para evitar as tensões mecânicas especialmente durante o ciclo térmico. Os materiais tradicionalmente utilizados apresentam os seguintes CET: eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) é  $\alpha = 10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , anodo cermet de Ni/YSZ é  $\alpha = 12 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , catodo de (La, Sr) MnO<sub>3</sub> (La, Sr)(Co, Fe)O<sub>3</sub> o é  $\alpha = 12 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Levando-se em consideração os valores encontrados para os eletrólitos de céria-európio neste trabalho constata-se que os mesmos são compatíveis com os demais componentes da CCOS (TIETZ, 1999).

#### 4.2.3 Medidas de densidade

Os resultados das densidades geométrica a verde, densidade hidrostática calculada após sinterização, densidade teórica calculada para cada composição e a porcentagem da densidade hidrostática em relação à teórica das amostras sinterizadas por sinterização convencional e por duas etapas podem ser visualizados nas Tabelas 8 e 9, onde:

$d_{gv}$  = densidade geométrica a verde.

$d_{gs}$  = densidade geométrica do sinterizado.

$d_A$  = densidade aparente.

$d_t$  = densidade teórica.

$d_{\%t}$  = porcentagem da densidade aparente em relação à teórica.

#### 4.2.4 Sinterização convencional

As densidades das amostras de  $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ ,  $\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{1,90}$  e  $\text{Ce}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{O}_{1,85}$  sinterizadas por sinterização convencional estão listadas na Tabela 8.

Tabela 8: Medidas de densidade das amostras sinterizadas convencionalmente

<b>Amostras</b>	<b><math>d_{gv}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>d_{gs}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>d_A</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>d_t</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>d_{\%t}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>Ce<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub></b>	3,08 ±0,3	6,72 ±0,2	7,11±0,4	7,24	98%
<b>Ce<sub>0,8</sub>Eu<sub>0,2</sub>O<sub>1,90</sub></b>	3,04 ±0,5	6,44±0,1	7,00±0,3	7,21	96%
<b>Ce<sub>0,7</sub>Eu<sub>0,3</sub>O<sub>1,85</sub></b>	3,02 ±0,4	6,52 ±0,3	6,76±0,5	7,19	94%

#### 4.2.5 Sinterização em duas etapas

As densidades das amostras de Ce<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub>, Ce<sub>0,8</sub>Eu<sub>0,2</sub>O<sub>1,90</sub> e Ce<sub>0,7</sub>Eu<sub>0,3</sub>O<sub>1,85</sub> sinterizadas por sinterização em duas etapas estão listadas na Tabela 9.

Tabela 9: Medidas de densidades das amostras sinterizadas por duas etapas

<b>Amostras</b>	<b><math>d_{gv}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>d_{gs}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>d_A</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>d_t</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>d_{\%t}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>Ce<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub></b>	3,12±0,5	6,78±0,2	7,22±0,2	7,24	99%
<b>Ce<sub>0,8</sub>Eu<sub>0,2</sub>O<sub>1,90</sub></b>	3,21±0,7	6,13±0,4	7,06±0,5	7,21	97%
<b>Ce<sub>0,7</sub>Eu<sub>0,3</sub>O<sub>1,85</sub></b>	2,94±0,3	6,25±0,5	6,42±0,6	7,19	90%

Observando-se os valores de densidades obtidos, percebe-se que houve pouca disparidade para os dois tipos de sinterização, e que altas densidades foram alcançadas. Porém, para a composição com 30%mol de európio em ambos os perfis de sinterização, as densidades obtidas não foram satisfatórias (<95% da densidade teórica) para uso como eletrólito de célula a combustível de óxido sólido.

Apesar de as diferenças de densidade não serem significativas entre as amostras sinterizadas por sinterização convencional e por duas etapas, é perceptível uma tendência de aumento no valor da densidade para as amostras sinterizadas por este último método, principalmente as com até 20%mol de Európio.

#### 4.2.6 MEV das amostras sinterizadas

A observação das amostras por microscopia eletrônica de varredura permitiu determinar o tamanho médio dos grãos para as diferentes condições de sinterização (convencional e por duas etapas); as micrografias são mostradas nas Figuras 34, 35 e 36.

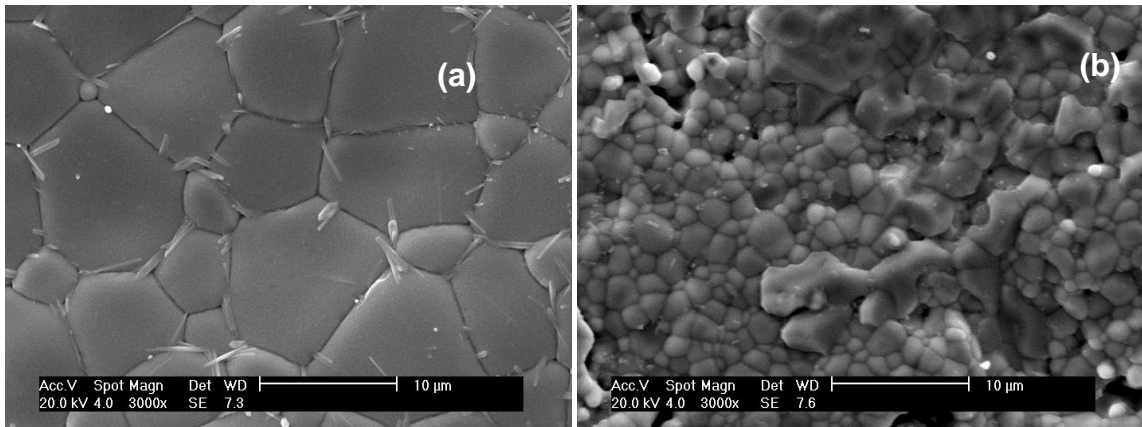


Figura 24: MEV da amostra de  $Ce_{0,9}Eu_{0,1}O_{1,95}$  sinterizada por sinterização convencional (a) e por sinterização em duas etapas (b)

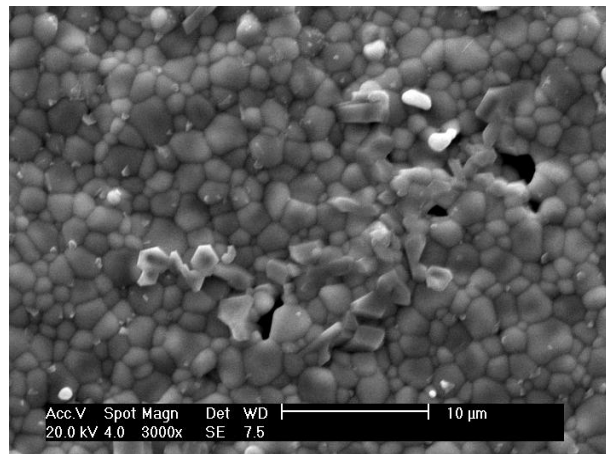


Figura 35: MEV da amostra de  $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,90}$  sinterizada por duas etapas

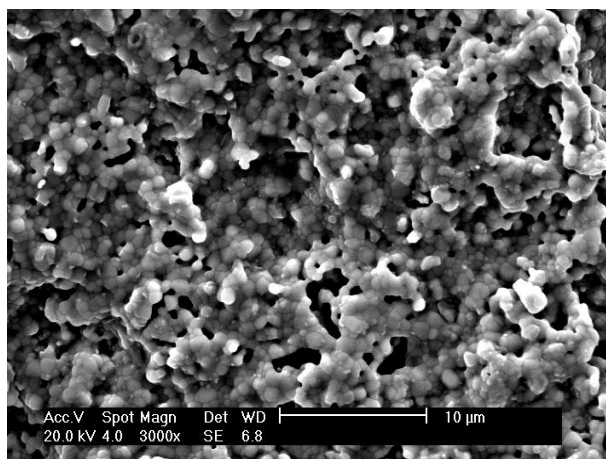


Figura 36: MEV da amostra de  $Ce_{0,7}Eu_{0,3}O_{1,85}$  sinterizada por sinterização em duas etapas

Como pode ser visualizado na Figura 34(a), o perfil de sinterização convencional utilizado ( $1.400^{\circ}C$  por 2 horas) foi suficiente para haver um significativo crescimento de grãos, enquanto que na sinterização em duas etapas o crescimento de grãos foi inibido (Figuras: 34(b), 35 e 36). Esta diferença entre as microestruturas deve-se ao crescimento mais rápido dos grãos quando a amostra é submetida a altas temperaturas e mantida nesta mesma temperatura durante o patamar, processo convencional, do que quando é submetida à alta temperatura por curto período de tempo apenas para ativação do processo de densificação, finalizado em temperaturas menores (sinterização em duas etapas).

Nas micrografias das amostras de  $Ce_{0,9}Eu_{0,1}O_{1,95}$  e  $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{1,90}$  foi observado o aparecimento de impurezas que podem ser oriundas da etapa de preparação ceramográfica ou até mesmo uma fase silicosa proveniente dos reagentes utilizados como material de partida. As micrografias mostram a baixa porosidade das amostras, compatível com os valores de densidades apresentados. A Tabela 10 mostra os valores dos tamanhos médios de grãos obtidos para as três composições sinterizadas por sinterização convencional e em duas etapas.

Tabela 10: Tamanho médio de grãos das amostras sinterizadas por sinterização convencional e em duas etapas

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho médio de grão Sinterização Convencional (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Tamanho médio de grão Sinterização em duas etapas (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
$\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	$7,1 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,6$
$\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{1,90}$	$6,6 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,4$
$\text{Ce}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{O}_{1,85}$	$3,4 \pm 0,4$	$0,7 \pm 0,2$

Analisando-se os dados da Tabela 10 percebe-se uma diminuição do tamanho médio de grão com o aumento do teor de dopante. A diminuição do tamanho de grão devido à dopagem é abordada na literatura para matérias-primas de elevada pureza e explicada pelo mecanismo conhecido como dragagem do soluto (“soluto drag”) (GUO; WASER, 2005). Em consequência da carga efetiva positiva da superfície do grão da céria dopada, ocorre a formação de uma camada de carga espacial. Isto é, próximo ao contorno de grão existe uma camada rica em dopante e deficiente em vacâncias de oxigênio. O gradiente da concentração de soluto impede a mobilidade do contorno de grão inibindo o seu crescimento.

Comparando-se os tamanhos de grãos obtidos para as amostras das mesmas composições e distintos perfis de sinterização (convencional e em duas etapas), nota-se uma redução do tamanho de grão para as amostras sinterizadas em duas etapas, evidenciando a eficiência deste método no refinamento de grãos de amostras cerâmicas sinterizadas.



---

# **CAPÍTULO 5**

## **CONCLUSÕES**

---

## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados experimentais concluiu-se que:

- Através das curvas de TG e DTG observou-se um rendimento em torno de 90% para todas as composições em estudo.
- O método dos precursores poliméricos aliado à etapa de moagem proporcionou a obtenção de pós de  $Ce_{x-1}Eu_xO_{2-x/2}$  ( $x = 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ) nanocristalinos com estreita faixa de distribuição de tamanhos de partícula/aglomerado e reduzido grau de aglomeração;
- Pelos dados da difração de raios X foi possível observar a formação da solução sólida de céria-euróbia para todas as composições estequiométricas em estudo. Os parâmetros cristalográficos apresentaram pequenas alterações quando houve o aumento no teor de dopante como visto nos parâmetros obtidos por refinamento Rietveld.
- As amostras das três composições possuem comportamentos semelhantes na sinterização, sendo a maior retração observada no ensaio de dilatométrica a  $1.400^{\circ}C$ .
- De acordo com as dilatométricas das amostras sinterizadas por sinterização convencional e por duas etapas, foi possível notar que as amostras possuem expansão térmica semelhante independente do método de sinterização e que o aumento do teor de dopante implicou no aumento do coeficiente de expansão térmica.
- Maiores densidades e menores tamanhos médios de grão foram alcançados para as amostras sinterizadas pelo método de sinterização em duas etapas.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar compactação isostática a fim de melhorar a densidade a verde dos eletrólitos cerâmicos e, conseqüentemente, reduzir a temperatura de sinterização.

Estudar a densificação e o crescimento de grãos dos eletrólitos cerâmicos variando-se os parâmetros de sinterização (tempo, temperatura e taxa de aquecimento).

Utilizar codopagem com o intuito de obter cerâmicas densas em baixas temperaturas de sinterização.

Determinação da condutividade iônica dos eletrólitos cerâmicos por espectroscopia de impedância e correlação com as microestruturas.

---

## **REFERÊNCIAS**

---

## REFERÊNCIAS

ABRAHAN, F.; MAIRESSE, G.; NOWOGROCKI, G.; DEBREVILLE-GRESSE, M. F. *Solid State Ionics*, 1988, 28/30, 529.

\_\_\_\_\_. *Solid State Ionics*, 1990, 40/41, 934.

ADACHI, G.; IMANACA, N.; TAMURA, S. *Chem. Rev.* 2002, 102, 2405.

ALCAIDE, F.; CABOT, P. L.; BRILLAS, E. *Fuel cells for chemicals and energy cogeneration*. *J. Power Sources*, n.153, p. 47-60, 2006.

AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.

ANDRADE, I. M.; NASAR, M. C.; NASAR, R. S. *Caracterização físico-química do pó de zircônia estabilizadas com o uso do Método Pechini*, 2003.

ASHBY, M. F. *Acta Metall.* 22 (1974) 255.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 6023: informação e documentação: referências: elaboração*. Rio de Janeiro, 2002.

\_\_\_\_\_. *NBR 6024: informação e documentação: numeração progressiva das sessões de um documento escrito: apresentação*. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_. *NBR 6027: informação e documentação: sumário: apresentação*. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_. *NBR 6028: informação e documentação: resumos: apresentação*. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_. *NBR 10520: informação e documentação: citações em documentos: apresentação*. Rio de Janeiro, 2002.

\_\_\_\_\_. *NBR 14724: informação e documentação: trabalhos acadêmicos: apresentação*. Rio de Janeiro, 2005.

ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R. J.; MCEVOY, A. J.; MOGESEN, M.; SINGHAL, S. C.; VOHS, J.; *Nature Mater*, 2004, 3, 17.

BADWALL, S. P. S. *Solid State Ionics*, 2001, 143, 39.

\_\_\_\_\_. *Stability of solid oxide fuel cell components*. *Solid State Ionics*, v.143, p. 39-46, 2006.

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

BADWALL, S. P. S.; FOGERM, K. *Ceram. Inter.*, 1996, 22, 257.

BADWALL, S. P. S; FOGER, K. Materials for solid oxide fuel cells. *Mater. Forum*, v.21, p. 187-224, 1997.

BAUERLE, J. E. J. *Phys. Chem. Solids*, 30 (1969) 2657.

BOIVIN, J. C.; MAIRESSE, G. *Chem. Mater.* 1998, 10, 2870.

BOSSEL, U. *The birth of the Fuel Cell*. European Fuel Cell Forum: Oberrohrdorf, 2000.

CALLISTER, W. D Materials Science and Engineering – an Introduction. *John Wiley & Sons, INC*, 3rd Edition, USA, 1994.

CARRETE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. *Fuel Cells*, 2001, 1, 5.

\_\_\_\_\_. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. *Fuel Cells*, v. 1, n. 1, p. 5-39, 2001.

CHEN, I. W. and WANG, X. H. *Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth*. *Nature*, 2000, 404.

CHOURASHIYA, M. G. et al. Studies on structural, morphological and electrical properties of Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-(x/2)</sub>, *Materials Chemistry and Physics*, n. 109, p. 39-44, 2008.

CIOATERĂ, N.; PÂRVULESCU, V.; ROLLE, A.; VANNIER, R. N. Effect of strontium addition on europium-doped ceria properties. *Solid State Ionics* 180 (2009) 681–687.

COSENTINO, P. A. S. L. *O efeito de carbetos metálicos na sinterização do carbeto de boro por prensagem a quente*. Tese da UFRJ/COPPE, 2006.

DALSLET, B.; BLENNOW, P.; HEDIKSEN, V.; BONANOS; LYBYE, M. Assessment of doped ceria as electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10, 2006, 547-561.

DOUGLAS, A.; SKOOG, F.; TYMOTLY, J. H. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

DÚRAN, P.; MOURE, C.; JURADO, J. R. Cerium (IV) Oxide Synthesis and Sinterable Powders prepared by the Polimeric Organic Complex Solution Method. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 9-10, p 1711-1721, sep. 2002

FERGUS, J. W. *Solid State Ionics*, 2004, 171, 1.

FLECK, N. A. The compaction of a random distribution of metal cylinders by the discrete element method. *Acta Materialia*, vol. 49, n. 20, p. 4.325-4.335, dez. 2001.

FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. *Cerâmica*, v. 50, p. 275-290, 2004.

FLORIO, D.; VARELA, J. A.; VARELA; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1.339-1.346, 2007.

FUEL CELL HANDBOOK (seventh Edition). Science applications International Corporation, *By Eg & Services*. November, 2004.

GARCIA, R. H. L. *Síntese e processamento de Zircônia - Alumina para aplicação como eletrólito sólido em célula a combustível de óxido sólido*. Dissertação (Mestrado) - Ipen, São Paulo, 2007.

GERMAN, R. M. *Sintering - Theory and practice*. USA: Ed. John Wiley & Sons, 1996.

GOMES, U. U. *Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações*. Natal: Universitária, 1995.

GOODENOUGH, J. B. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003, 33, 91.

\_\_\_\_\_. *Nature*, 2000, 404, 821.

\_\_\_\_\_. Oxide-ion electrolytes, *Annual Review of Materials Research*, aug. 2003, vol. 33, p. 91-128.

GOOL, W. V.; HAMULER, P. *Solid Electrolytes- General Principles, characterization materials, applications*. New York: Ed., Academic press, 1978.

GROZA, J. R.; DOWING, J. Nanoparticulate materials densification. *NanoStructured Materials*, 7 (7), 1996, 749-768.

GRUO, X. Roles of Alumina in Zirconia for Functional Applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 86, p.1867-1863, 2003.

GUO X., WASER, R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria. *Progress in Materials Science*, v. 51, p.151-210, august, 2005.

HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*, v. 51, p. 5.981-6.000, 2003.

HALLORAN, J. W. in: *Advances in Ceramics*. Ed. J. A. Mangels, G. L. Messing. Vol.9: Forming of ceramic, The American Ceramic Society Inc., Columbus, OH, 1984.

HLADIK, J. *Physycs of Eletrolytes*, vol. 1, Academic Press, London, 1972.

HARTMANOVÁ, M.; JERGEL, M.; THURZO, I.; KUNDRACIK, F.; GMUCOVÁ, K.; CHROMIK, S.; ORTEGA, L. Thin film electrolyte: Ytria stabilized zirconia and ceria. *Russian Journal of Eletrichemistry*, 39 (5), 2003, 478-486.

HERNANDEZ, T. and BAUSTISTA, M. C. The Role of the Synthesis Route to Obtain Densified TiO<sub>2</sub>- Doped Alumina Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, n. 5, p. 663-672, feb. 20, 2005.

HIGASHI, K.; SONODA, K.; ONO, H.; SAMESHIMA, S.; HIARATA, Y. *Journal of Materials Research*, 14, 1999, 957-967.

HUANG, K.; FENG, M.; GOODENOUGH, J. B. *Journal of American Ceramic Society*, 81, 1998, 357-362.

HUIJSMANS, J. P. P. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2001, 5, 317.

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

IACocca, R. G.; GEMAN, R. M. *The international Journal of Powder Metallurgy* 33 (1997) 35-40.

INABA, H.; TAGAWA, H. Ceria based electrolyte: Review. *Solid State Ionics*, v. 83, p. 1-16, 1996.

IVANOV, V. V.; KOTOV, Y. A.; GORELOV V. N.; BORISON, A. M.; MURZAKAEV, O. M.; SAMATOV, A. I.; MEDVEDEV, V. R.; KRUSTONV, S. Y.; IVIN, S. V.; ZAYTS, V. B.; BALAKIREVA, N. V.; SHAROVA, A. V. Gadolinium-doped ceria ceramics with a submicron structure of electrochemical applications. *Russian Journal of Electrochemistry*, 41 (6), 2005, 694-701.

IVANOV, V. V.; KHRUSTOV, V. R.; KOTOV, Y. A.; MEDVEDEV, A. I.; MURZAKAEV, A. M.; SHKERIN, S. N.; NIKONOV, A. V. Conductivity and structure features of Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-σ</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 2007, 1041-1046.

JADHAV, L. D.; CHOURASHIYA, M. G.; SUBHEDAR, K. M.; TYAGI, A. K.; PATIL, J. Y. Synthesis of nanocrystalline Gd doped ceria by combustion technique. *Journal of Alloys and Compounds*, n. 470, p. 383-386, 2009.

JAMSAK, W.; ASSABUMURUGRAT, S.; DOUGLAS, P. L.; LAOSIRIPOJANA, N.; SUWANWARANGKUL, R.; CHAROJROCHKUL, S.; CROISET, E. Performance of ethanol-fueled solid oxide fuel cells: Proton and oxygen ion conductors. *Chemical Engineering Journal*, v. 133, p. 187-194, 2007.

JIANG, S. P.; CHAN, S. H. *J. Mater. Sci.*, 2004, 39, 4.405.

JUHL, M. Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes. *Journal of Power Source*, v. 61, p. 173-181, 1996.

JUNG, G. B.; HUANG, T. J.; HUANG, M. H.; CHANG, C. L. Preparation of samaria-doped ceria for solid-oxide fuel cell electrolyte by a modified sol-gel method. *Journal of Materials Science*, 36, 5839-5834, 2001.



KARTON, V. V.; MARQUES, F. M. B.; ATKINSON, A. *Solid State Ionics*, 2004, 174, 135.

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

KENDALL, K.; SINGHAL, S. C. Preface. In: SINGHAL, S. C.; KELDALL, K. (Ed.). *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*. New York, NY: Elsevier, 2003.

KILNER, J. A. *Solid State Ionics*, 2000, 129, 13.

KINGERY, W. D. *Introduction to ceramics*. New York: John Wiley & Sons, 1960.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to ceramics*. 2. ed. NY: Ed. John Wiley & sons, 1976.

KORDESCH, K.; SIMADER, G. *Fuel cell and their applications*. Verlagsgesellschaft, Weinheim: VCH, 1996.

KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. In: F. Seitz and D. Turnbull. (Ed.). *Solid State Physics*, vol. 3. New York: Academic Press, 1956, p. 307.

LAPA, C. M.; SOUZA, D. P. F.; FIGUEIREDO, F. M. L.; MARQUES, F. M. B. Electrical and microstructural characterization of two-step sintered ceria-based electrolytes. *Journal of Power Sources*, 187 (2009) 204-208.

LEE, Y.; LEE, J. H.; HONG, S. H.; KIM, D. Y. Preparation of nanostructured TiO<sub>2</sub> ceramics by spark plasma sintering. *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 925-930.

LESSING, P. A. *American Ceramic Society Bulletin* 68 [5] (1989) 1002-1007.

LI, J.-G.; MORE, T. *Mater. Sci. Eng. (B121)* (2005) 54.

LI, X. *Principles of fuel cells*. New York, N.Y.: Taylor & Francis, 2006.

LUTTEROTI, L.; MATHIES, S.; WENK, H. R. MAUD. *Material Analysis Using Diffraction: a user friendly Java program for Rietveld Texture Analysis and more*", Proceeding of the Twelfth International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12), vol. 1, 1599, (1999).

MACA, K.; POUCHLY, V.; ZALUD, P. Two-Step Sintering of oxide ceramics with various crystal structures. *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 583-589.

MANDAL, B. P.; GROVER, V.; TYAGI, A. K. Phase relations, lattice thermal expansion in Ce<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> and Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> systems and stabilization of cubic RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE: Eu, Sm). *Materials Science and Engineering A* 430 (2006) 120-124.

MATSUMOTO, Hiroshige; SHIMURA, Tetsuo; IWAHARA, Hiroyasu; HIGUCHI, Tohru; YASHIRO, KEIJI; KAIMAI, Atsushi; KAWADA, Tatsuya; MISUZAKI, Junichirio. Hydrogen separation using proton-conducting perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 408-412, p. 456-462, 2006.

MAZAHERI, M.; ZAHEDI, A. M.; SADRNEZHAAD, S. K. *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 56.

MAZAHERI, M.; VALEFI, Z. R.; HESABI, S. K.; SADRNEZAAD. *Ceram. Int.* 35 (2009) 13.

MAZAHERI, M.; VALEFI, Z. R.; FARD, F. G.; MOLLAZADEH, S.; JAFARI, S.; DADRNEZHAAD, S. K. *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 990.

MCINTOSH, S.; Gorte, R. J. *Chem. Rev.* 2004, 104, 4845.

MINH, N. Q. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, 76, 563.

\_\_\_\_\_. Solid oxide fuel cell technology- features and applications. *Solid State Ion.*, v. 174, p. 271-277, 2004.

\_\_\_\_\_. *Solid State Ionics*, 2004, 174, 271.

MINH, N. Q.; TAKAHASHI, T. *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Elsevier, 1995. p. 347.

MÖBIUS, H. H. On the History of Solid Electrolyte Fuel Cells. *J. State Electrochemistry*, v. 1, p. 2-16, 1997.

MOGENSEN, M.; LYBYE, D.; BOANANOS, N.; HENDRISKEN, P. V.; POULSEN, F. W. *Solid State Ionics* 2004, 174, 279.

\_\_\_\_\_. Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structure oxides. *Solid State Ionics*, 174, 2004, 279-286.

MORI, T.; DRENNAN, J. *Eletroceram.* 17 (2006), 749.

NERST, W. Z. *Electrochem*, 1899; 6:41-3.

NICODEMO, J. P.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. M. A.; NASCIMENTO, R. M.; MUCILLO, R.; MUCILLO, E. N. S. *Síntese e Caracterização Elétrica e Microestrutural de Eletrólitos Sólidos Cerâmicos do Tipo Céria-Terra Rara para Aplicação em Células a Combustível de Temperaturas Intermediárias*. 2009. Monografia (Curso de Engenharia de Materiais) - UFRN, julho, 2009.

ORMEROD, R. M. Solid oxide fuel cells. *Chemical Society Reviews* 32, 2003. 17-28.  
PECHINI, M. P. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*, US Patent 3,330,697, 1967.

\_\_\_\_\_. *U. S. Patent* nº 3.330.6 97, 1967.

RALPH, J. M.; SCHOELLER, A. C.; KRUMPELT, M. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.*, v. 36, p. 1161-1172, 2001.

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

REY, J. F. Q.; MUCCILLO, E. N. S. Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-íttria. *Cerâmica*, v. 48, n. 307, p. 157-162, 2002.

Sharma, V.; Shukla, A. K.; Gopalakrishnan, J. *Solid State Ionics*, 1992, 58, 359.

SHANNON, R. D. *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.

SCHOBER, T.; COORS, W. Grover. Entry and exit of water vapor in bulk ceramic proton conductors. *Solid State Ionics*, v. 176, p. 357-362, 2005.

SHIMONOSONO, T.; HIRATA, Y.; SAMESHINA, S.; HORITA, T. Electronic conductivity of La-doped Ceria ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 88, 2005, 2114-2120.

SHUK, P.; GREENBLAT, M.; CROFT, M. Hydrothermal synthesis and properties of  $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-g}$  solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 303-304 (2000), 465-471.

SILVA, A. G. P. Teoria da Sinterização por Fase Sólida: uma Análise Crítica de sua Aplicação. *Cerâmica*, vol. 44 n° 289, set./out. 1998.

SILVA, M. A.; ALENCAR, M. G. F.; FIUZA, R. P.; BOAVENTURA, J. S. Preparação e Avaliação de Célula a Combustível do Tipo PaCOS Unitária com Anodo a base de Níquel e Cobalto. *Matéria*, vol. 12, n. 1, p. 72 – 85, 2007.

SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, v. 135, p. 305-313, 2000.

\_\_\_\_\_. *Solid State Ionics*, 2002, 152-153, 405.

\_\_\_\_\_. *Solid State Ionics*, 2000, 135, 305.

SINGHAL, S. C.; KENDALL, K. *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. 1st ed. New York: Elsevier, 2004.

SINGH, P.; MINH, N. Q. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2004, 1, 5.2.

SKINNER, S. J.; KILNER, J. A. *Mater. Today*, 2003, March, 30.

\_\_\_\_\_. *Oxygen Ion Conductors*. *Mater. Today* 6 (2003) 30.

STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): A Review of

an Environmentally Clean and Efficient Source of Energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 6, 433-455, 2002.

STEELE, B. C. H. *Solid State Ionics*, 2000, 134, 3.

STEELE, B. C. H.; J. MATER. *Sci.*, 2001, 36, 1053.

STEIL, M. C.; FOULETIER, J.; KLEITZ, M.; LABRUNE, P. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999, 19, 815.

STEIL, M. C.; FOULETIER, J.; KLEITZ, M.; LAGRANGE, G.; DEL GALLO, P.; MAIRESSE, G.; BOIVIN, J. C. *US pat. 6,207,038* 2001.

SURYNARAYANA, C. *Mechanical Alloying and Milling*. Progress in materials Science, v.46, p.1-184, 2001.

SZEGVARI, A.; YANG, M. *Attritor Grinding and Dispersing Equipment*. Seminar on Dispersion of Pigments and Resins in Fluid Media. Kent State University, Kent, Ohio (1999) 8 p.

TIETZ, F. Thermal Expansion of SOFC Materials. *Ionics*, v. 5, p. 129-140, 1999.

TIFFÉE, E. I.; WEBER, A.; HERBSTTRITT, D. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001, 21, 1.805.

TULLER, H. L.; NOWICK, A. S. Doped Ceria as a Solid Oxide Electrolyte. *Journal of Electrochemical Society*. 122 (2), 1975, 255-259.

WANG, C. J.; HUANG, C. Y.; WU, Y. C. Two-step sintering of fine alumina–zirconia ceramic. *Ceramics International* 35 (2009) 1467–1472.

WANDEKAR, R. V. K.; WANI, B. N.; BHARADWAJ, S. R. Disparity in properties of 20-mol% Eu-doped ceria synthesized by different routes. *Solid State Sciences* 12 (2010) 8–14.

WEIBEL, A.; BOUCHET, R.; DENOYEL, R.; KNAUTH, P. Hot pressing of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (anatase) ceramics with controlled microstructure. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2.641–2.646.

WENDLANT, W. W. *Thermal Analysis*. 3<sup>th</sup> ed. New York: John Wiley and Sons, 1986.

WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI M. *Quim. Nova*, 2000, 23, 538.

WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M. *Quim. Nova*, 2002, 25, 470.

WEST, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*. John Wiley & Sons, New York, 1984.

WILLIAMS, M. C. *Fuel Cell Handbook*. 6th ed., U. S. Department of Energy: West Virginia, EG&G Technical Services, Inc. 2002.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLES, E. R. *Química Nova na Escola* 2002, 15, 28.

WINCEWICZ, K. C.; COOPER, J. S. *J. Power Sources*, 2005, 140, 280.

WRIGHT, J. G.; YEOMANS, J. A. Constrained Sintering of Yttria-Stabilized Zirconia Electrolytes: The Influence of Two-Step Sintering Profiles on Microstructure and Gas Permeance. *Int. J. Applied Ceramic Technology* 5 [6] 589–596 (2008).

YAHIRO, H.; EGUCHI, K.; ARAI, H. *Solid State Ionics* 36. (1989) p. 71.

YAMAMOTO, O. *Electrochim. Acta*, 2000, 45, 2423.

\_\_\_\_\_. Solid Oxide fuel cells: Fundamentals aspects and prospects. *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 2.423-2.435, 2000.

YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. *User's guide to program DBWS-9807a* for Rietveld analysis of X ray and neutron powder diffraction patterns with a `pc´ and various others computers. Georgia: School of Physics, Institute of Technology Atlanta, 1995.

ZHANG, X.; OHARA, S.; MARIC, R.; MUKAI, K.; FUKUI, T.; YOSHIDA, H.; NISHIMURA, M.; INAGAKI, T.; MIURA, K.; NI-SDC Cermet Anode for Medium-Temperature Solid Oxide Fuel Cell with Lanthanum Gallate Electrode. *J. Power Sources*, 83, 170–177, 1999.

ZHU, W. Z.; Deevi, S. C. *Mater. Sci. Eng., A* 2003, 348, 227.