

Reginaldo Ferreira

Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada

Curitiba - PR, Brasil

Mai de 2011

Reginaldo Ferreira

Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Marcos Antonio Coelho Berton

Curitiba - PR, Brasil

Mai de 2011




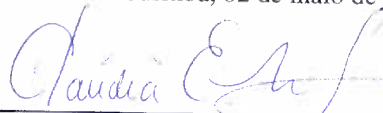
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos dois dias do mês de maio de 2011, na Sala 1 do LACTEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a centésima nonagésima oitava defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Marcos Antonio Coelho Berton (UFPR), Cláudia Eliana Marino Zarbin (UFPR), Margarida Juri Saeki (UNESP). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **REGINALDO FERREIRA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE CÉRIA DUPLAMENTE DOPADA**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca decidiu pela aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 02 de maio de 2011.


Prof.Dr.. Marcos Antonio Coelho Berton
Orientador


Prof^a.Dr^a Cláudia Eliana Marino Zarbin
Examinadora


Prof^a.Dr^a Margarida Juri Saeki
Examinadora

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de expressar minha sincera gratidão ao meu orientador, Dr. Marcos Antonio Coelho Berton, pelos ensinamentos e amizade ao longo destes dois anos. Também agradeço ao Dr. Carlos Mário Garcia, pelas discussões e ensinamentos sobre a análise da impedância. Também gostaria de agradecer ao Dr. Reginaldo Muccillo e a Dr. Eliana N. S. Muccillo pela oportunidade de realização de algumas análises no IPEN. Os conhecimentos adquiridos naquele período foram de fundamental importância para mim.

Agradeço à UFPR, ao LACTEC e à Copel por proporcionar a estrutura necessária para que este projeto de pesquisa pudesse ser realizado.

Agradeço a todos os amigos do laboratório, pela amizade e pelas diversas discussões sobre *SOFCs*, impedância e cardápios do ru. Gostaria de agradecer especialmente a Cristiane Gusso e Jeferson Matos Hrenechen, por toda a ajuda e apoio ao longo destes dois anos. Certamente este trabalho contém muito do que aprendi com eles. Não poderia deixar de agradecer também a Larissa (Xuxu) pelo auxílio com as imagens do MEV. Muito obrigado também a Vivi, Vivi-japa, Kássia, Raque, Joline, Maísa, Stanley, Rodrigo e Jéssica. E por último, mas não menos importante, meu muito obrigado à minha mãe Edite, aos meus amigos, e em especial à Aline e à Gabi.

Resumo

Materiais condutores de íons oxigênio à base de céria dopada têm atraído a atenção de muitos pesquisadores por oferecer elevada condutividade iônica a temperaturas relativamente baixas (~ 600 °C). Esta característica torna estes materiais eletrólitos promissores para aplicações em células a combustível de óxido sólido (*solid oxide fuel cell* – SOFC), operando em temperaturas intermediárias (600 - 800 °C). A condutividade iônica da céria dopada tem sido intensamente investigada quanto aos diferentes tipos de dopantes e as suas distintas concentrações. Vários estudos indicam que composições de céria dopada com samário ou com gadolínio são as que exibem as maiores condutividades na faixa de temperatura de interesse para aplicações em SOFCs. No entanto, alguns resultados publicados na literatura sugerem que a dupla dopagem pode ser mais eficaz que a monodopagem no aumento a condutividade iônica da céria.

Em vista deste panorama, este trabalho teve como objetivo geral o estudo da influência da dupla dopagem (com La^{3+} e Sm^{3+}) na microestrutura e nas propriedades elétricas dos eletrólitos sólidos à base de céria. Para a realização deste estudo, amostras de céria dopada foram sintetizadas, pelo método da combustão com glicina, em cinco composições diferentes ($Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}La_xO_{1,9}$ com $x=0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$). A caracterização dos pós e das amostras sinterizadas foram realizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e por análises da área superficial específica (Brunauer-Emmett-Teller - BET). As propriedades elétricas das amostras foram avaliadas por espectroscopia de impedância.

Os principais resultados mostraram que a técnica de combustão com glicina é um método efetivo para a obtenção de pós nanonarticulados, pouco aglomerados e com elevada homogeneidade. Também foi observado que a substituição gradativa do samário por lantânio dificulta a densificação das amostras sinterizadas, resultando em pastilhas com maior grau de porosidade. Além disso, observou-se que nas composições contendo os dois dopantes, o aumento do teor de La^{3+} induz a redução do tamanho médio dos grãos. A caracterização elétrica dos compactos mostrou que as composições contendo La^{3+} e Sm^{3+} apresentam menor resistividade intragranular que aquelas contendo apenas Sm^{3+} . No entanto, o efeito da adição de La^{3+} na resistividade intergranular foi prejudicial, aumentando a resistividade do contorno de grão.

Palavras-chave: Óxido de cério, Eletrólito sólido, Condutividade iônica, SOFCs.

Abstract

Ceria-based materials have attracted attention of many researchers due its great ionic conductivity at relatively low temperatures (~ 600 °C). This characteristic make the ceria-based materials a promising candidate for application as electrolyte in intermediate temperature (600 - 800 °C) solid oxid fuel cell (IT-SOFC). The ionic conductivity of doped ceria has been extensively investigated with respect to different dopants and dopant concentration. Many studies show that the composition of ceria doped with samarium or gadolinium exhibited the highest conductivity in the range of temperature for applications in IT-SOFCs. However, some results published suggests that ceria solid solutions with more than one dopant can be more efficient, in terms of the ionic conductivity, than ceria solid solution containing a single dopant.

This work aimed to study the influence of co-doped (with La^{3+} and Sm^{3+}) in the microstructure and in the electrical properties of ceria-based solid electrolytes. For this study, five compositions of doped ceria ($Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}La_xO_{1,9}$ with $x=0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$) were synthesized by the combustion method using glycine as a fuel. The characterization of the powders and on the sintered samples were made by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and by (Brunauer-Emmett-Teller - BET) analysis. The electrical properties of the samples were investigated by impedance spectroscopy.

The mainly results showed that the combustion method with glycine is an effective method to obtain the nanoparticles of doped ceria, weakly agglomerated and with high homogeneity. It was also observed that the progressive substitution of samarium for lanthanum difficults the densification of the samples, which results in pellets with higher porosity. Furthermore, it was observed that, among the compositions with both dopants, increasing La^{3+} induces a reduction in the grain size of the sintered ceramics. The electrical characterization of the compacts showed that the compositions doped with La^{3+} e Sm^{3+} exhibits lower bulk resistivity than the compositions doped only with Sm^{3+} . Otherwise, the effect of the addition of La^{3+} in the intergranular resistivity was prejudicial, increasing the grain boundary resistivity.

Key-words: Cerium oxide, Solid electrolyte, Ionic conductivity, SOFCs.

Sumário

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	x
1 Introdução	1
2 Fundamentos teóricos	3
2.1 O óxido de cério	3
2.1.1 Formação de vacâncias	4
2.1.2 Propriedades elétricas	5
2.1.3 A influência da microestrutura na condutividade	8
2.1.4 A influência dos dopantes	10
2.2 Método de síntese por combustão	12
2.3 Revisão bibliográfica	13
2.3.1 Método da combustão	13
2.3.2 Céria dopada e duplamente dopada	16
3 Materiais e métodos	21
3.1 Síntese dos pós	21
3.2 Métodos de análise	23
4 Resultados e discussão	26
4.1 Aspectos gerais	26
4.2 Caracterização dos pós	27

4.2.1	Análise da fase e da morfologia	27
4.3	Caracterização das amostras sinterizadas	31
4.3.1	Análise da fase e da microestrutura	31
4.3.2	Análise das propriedades elétricas	34
5	Conclusões	41
	Referências Bibliográficas	42
	Apêndice A – Espectroscopia de impedância	47

Lista de Figuras

Figura 1.1	Representação esquemática das reações de uma célula combustível de óxido sólido, na qual o eletrólito é um condutor de íons oxigênio [1].	2
Figura 2.1	Representação esquemática da estrutura fluorita	4
Figura 2.2	Perfil da condutividade total em função da pressão parcial de oxigênio.	8
Figura 2.3	Condutividade iônica em função do teor de dopantes	10
Figura 2.4	Variação da condutividade iônica em função do raio do dopante	11
Figura 2.5	Condutividade iônica em função de pO_2	17
Figura 3.1	Diagrama de bloco da metodologia empregada na síntese dos pós	22
Figura 4.1	Micrografias com aumento de 3000x dos pós após a combustão das amostras (a) CeSmLa05, (b) CeSmLa10 e (c) CeSmLa15 e (d) CeSmLa20.	27
Figura 4.2	Micrografia com menor magnificação dos pós após a combustão das amostras (a) CeSmLa20, (b) CeSmLa15, (c) CeSmLa05 e (d) CeSmLa00.	28
Figura 4.3	Difratogramas dos pós não calcinados	29
Figura 4.4	Difratograma dos pós de $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}La_xO_{1,9}$, calcinados a 700 °C por 2 horas.	30

Figura 4.5	Difratograma das amostras de $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}La_xO_{1,9}$, sinterizadas a 1500 °C por 5h.	31
Figura 4.6	Dependência do parâmetro de rede em função da composição da céria dopada	32
Figura 4.7	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras sinterizadas a 1500 °C por 5h. a) CeSmLa20, b) CeSmLa15, c) CeSmLa10, d) CeSmLa05, e) CeSmLa00.	33
Figura 4.8	Diagrama de impedância, na representação de Nyquist, das composições de $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}La_xO_{1,9}$, sinterizadas a 1500 °C por 5h.	35
Figura 4.9	Diagrama de impedância, na representação de Nyquist, das composições de $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}La_xO_{1,9}$, sinterizadas a 1500 °C por 5h.	37
Figura 4.10	Semicírculos referentes ao componente (a) intragranular e (b) intergranular da resistividade das composições CeSmLa00, CeSmLa05 e CeSmLa10.	38
Figura 4.11	Semicírculos referentes ao componente (a) intragranular e (b) intergranular da resistividade, normalizados segundo a densidade de cada compato	39
Figura 4.12	Gráficos de Arrhenius da condutividade do grão (a), dos contornos de grão (b) e da condutividade total (c) de todas as composições estudadas.	40
Figura A.1	Número de artigos publicados anualmente com as palavras <i>impedance spectroscopy</i>	47
Figura A.2	Representação de um diagrama de Nyquist idealizado	49
Figura A.3	Circuito equivalente ideal correspondente ao espectro representado na Figura A.2	49

Figura A.4 Representação de Nyquist dos diagramas de impedância dos subcircuitos RC e RCPE.	53
--	----

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Algumas propriedades físicas do óxido de cério	3
Tabela 2.2	Variação do tamanho dos cristalitos em função da razão nitrato/glicina [45], medidos por difração de raios-X (DRX) e por microscopia eletrônica de trans- missão de alta resolução (MET-AR)	15
Tabela 2.3	Área superficial específica dos pós calcinados	20
Tabela 4.1	Tamanho médio dos cristalitos	30
Tabela 4.2	Área superficial específica dos pós calcinados	31
Tabela 4.3	Tamanho médio dos grãos, densidade teórica e densidade relativa das compo- sições sinterizadas	34
Tabela 4.4	Energias de ativação de todas as composições estudadas.	40

1 Introdução

Sólidos condutores iônicos, também conhecidos como eletrólitos sólidos, são materiais capazes de conduzir eletricidade através de íons. Dentre estes materiais, destacam-se os condutores de íons oxigênio, que apresentam diversas aplicações tecnológicas incluindo sensores de oxigênio, membranas permeáveis ao oxigênio e células a combustível de óxido sólido (*solid oxide fuel cell* – SOFC). Nas últimas duas décadas, os condutores de íons oxigênio à base de céria dopada tem se destacado por oferecer elevada condutividade iônica em temperaturas relativamente baixas (~ 600 °C). Esta característica é particularmente útil para aplicações como eletrólito nas células a combustível de óxido sólido.

Células a combustíveis de óxido sólido são dispositivos que convertem diretamente a energia química de um combustível (geralmente hidrogênio ou gás natural) em energia elétrica e calor. A elevada eficiência na conversão e as baixas concentrações de poluentes gerados são as principais vantagens oferecidas por estes dispositivos. Uma célula combustível é composta por uma sequência de unidades conectadas entre si. Cada unidade, conhecida como célula unitária, é formada por dois eletrodos porosos separados por um eletrólito denso. O processo de condução iônica nos eletrólitos é termicamente ativado, sendo necessário, deste modo, que as atuais SOFCs operem em temperaturas elevadas (800 – 1000 °C). A elevada temperatura de operação é um dos fatores que encarece esta tecnologia devido ao alto custo dos materiais utilizados [1]. Atualmente os eletrólitos comumente utilizados em SOFCs são de zircônia estabilizada com ítria. As reações eletroquímicas de oxidação do combustível e de redução do oxidante ocorrem na interface gás/eletrodo/eletrólito, conhecida como região de tripla fase. Na Figura 1.1 é apresentado o esquema do funcionamento de uma célula unitária na qual o eletrólito é um condutor de íons oxigênio.

Neste panorama, os materiais à base de céria dopada têm sido considerados como eletrólitos promissores para aplicações em SOFCs, pois podem apresentar condutividade iônica, a 700 °C, comparável aos tradicionais eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria a 1000 °C. No entanto, em atmosferas redutoras e a temperaturas superiores a 600 °C, os eletrólitos de céria dopada apresentam uma contribuição não desprezível de condutividade eletrônica [2]. Esta

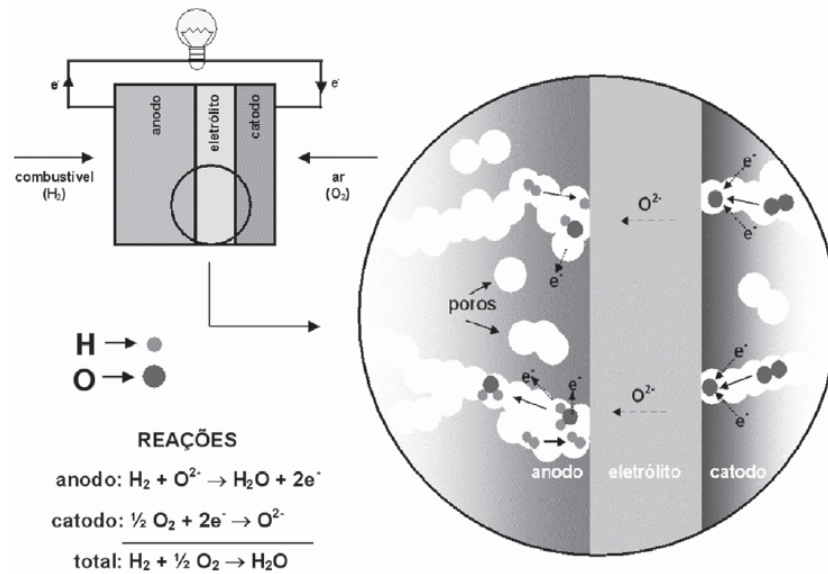


Figura 1.1: Representação esquemática das reações de uma célula combustível de óxido sólido, na qual o eletrólito é um condutor de íons oxigênio [1].

condutividade eletrônica acarreta em queda de eficiência da célula.

Sendo assim, grande parte dos estudos relacionadas aos eletrólitos de céria dopada tem sido focado na tentativa de minimizar o componente eletrônico da condutividade e na tentativa de aumentar a condutividade iônica destes materiais. Uma das abordagens utilizadas para este fim é a introdução de um segundo dopante na rede da céria. Alguns resultados publicados na literatura sugerem que a dupla dopagem pode aumentar a condutividade iônica intragranular da céria, embora seu efeito na condutividade intergranular pareça ser prejudicial.

Em vista deste panorama, este trabalho teve como objetivo geral o estudo da influência da dupla dopagem (com La^{3+} e Sm^{3+}) na microestrutura e nas propriedades elétricas dos eletrólitos à base de céria. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Obtenção das composições de céria duplamente dopada através do método da combustão com glicina.
- Avaliação da influência dos dopantes na morfologia dos pós.
- Obtenção de pastilhas sinterizadas com densidades acima de 90% da densidade teórica.
- Caracterização da microestrutura e das propriedades elétricas das pastilhas sinterizadas.

2 Fundamentos teóricos

2.1 O óxido de cério

O cério é o membro mais abundante da série dos elementos conhecidos como lantanídeos ou terras raras, sendo caracterizado quimicamente como tendo dois estados de valência (Ce^{4+} e Ce^{3+}) que lhe proporciona várias aplicações tecnológicas. Metais de terras raras são geralmente muito reativos com o oxigênio em atmosfera ambiente, sendo os óxidos os compostos mais estáveis. O dióxido de cério CeO_2 , também conhecido como céria, é o óxido de cério mais estável em atmosfera ambiente, sendo que, em determinadas condições de temperatura e de pressão parcial de oxigênio, o sesquióxido Ce_2O_3 e óxidos sub-estequiométricos CeO_{2-x} podem também ser formados [3, 4].

Quando puro, o óxido de cério CeO_2 apresenta coloração amarelo pálido, porém, sua coloração é sensível a presença de outros lantanídeos ou a mudanças na estequiometria. A presença de aproximadamente 0,02% de Pr, por exemplo, resulta em uma coloração amarelo-marrom atribuída a transição $Ce^{4+} - Pr^{3+}$, enquanto a céria reduzida CeO_{2-x} apresenta coloração escura, relacionada a transição $Ce^{4+} - Ce^{3+}$ [3, 5]. Na Tabela 2.1 são apresentados alguns dados das propriedades físico-químicas da céria [5].

O cério pode apresentar estados de oxidação 3+ ou 4+, formando óxidos de composição entre Ce_2O_3 e CeO_2 , sendo a estequiometria do composto determinada pela temperatura e pela pressão parcial de oxigênio da atmosfera. O metal cério, por exemplo, reage com o oxigê-

Tabela 2.1: Algumas propriedades físicas do óxido de cério

Propriedade	Valor (unidade)
Densidade	7,22 g cm ⁻³
Ponto de fusão	2750 K
Calor específico	460 J kg ⁻¹ K ⁻¹
Condutividade térmica	12 W m ⁻¹ K ⁻¹
Índice de refração	2,2 infravermelho / 2,1 visível
Constante dielétrica relativa (0,5 - 50 MHz)	11

nio formando o sesquióxido Ce_2O_3 a $300\text{ }^\circ\text{C}$ e em atmosfera de aproximadamente $pO_2 = 10^{-93}$ atm. Com o aumento da pressão parcial de oxigênio, o Ce_2O_3 oxida seguindo a série Ce_nO_{2n-2m} até aproximadamente $pO_2 = 10^{-40}$ atm quando o CeO_2 começa a ser formado [4, 6].

O óxido de cério possui estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita com grupo espacial $Fm\bar{3}m$ em uma ampla faixa de temperatura, que vai desde a temperatura ambiente até a temperatura de fusão. Nesta estrutura, o íon cério está coordenado com oito ânions oxigênio nos vértices de um cubo. Cada ânion, por sua vez, coordena-se a quatro cátions Ce^{4+} nos vértices de um tetraedro. Na Figura 2.1 esta representa esquematicamente uma estrutura cúbica do tipo fluorita.

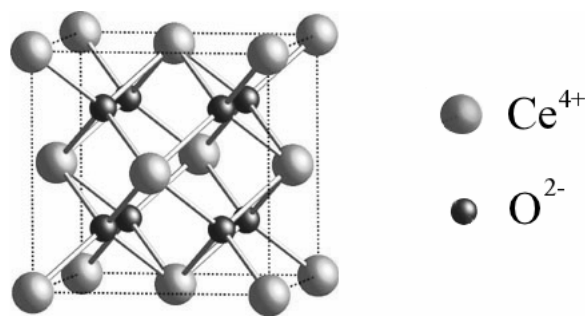


Figura 2.1: Representação esquemática da estrutura fluorita

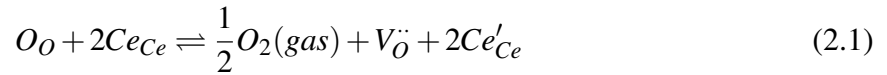
O parâmetro de rede do óxido de cério é de $0,541134\text{ nm}$ [7] à temperatura ambiente. Composições sub-estequiométricas, no entanto, possuem parâmetros de rede maiores devido a diferença entre os raios iônicos do Ce^{4+} ($0,097\text{ nm}$) e do Ce^{3+} ($0,1143\text{ nm}$) [8]. Uma descrição mais detalhada da estrutura cristalina das composições sub-estequiométricas do óxido de cério pode ser encontrada na referência [4].

2.1.1 Formação de vacâncias

A céria pode apresentar defeitos intrínsecos e extrínsecos. A formação de defeitos intrínsecos pode ocorrer devido a agitação térmica ou devido a exposição a atmosferas redutoras. Defeitos extrínsecos, por sua vez, são geralmente formados por impurezas ou pela introdução de dopantes aliovalentes na rede cristalina.

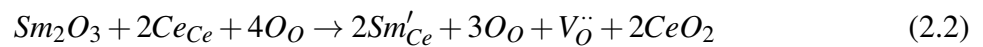
Defeitos intrínsecos do tipo Schottky ou Frenkel gerados por agitação térmica ocorrem em concentrações muito pequenas, não provocando alterações consideráveis na estequiometria do óxido de cério. No entanto, um grande número de defeitos intrínsecos podem ser criados quando o CeO_2 é exposto a atmosferas redutoras. Nestas condições, a céria tende a perder átomos de oxigênio para o ambiente, formando vacâncias na rede cristalina e induzindo a redução

do estado de oxidação do cério de Ce^{4+} para Ce^{3+} , para que a neutralidade elétrica da rede seja mantida. A equação de equilíbrio que descreve a redução do cério pode ser escrita como:



Em que, de acordo com a notação de Kröger e Vink [9], O_O e Ce_{Ce} representam os íons oxigênio e cério em suas respectivas posições, $V_{\ddot{O}}$ refere-se a vacância criada no sítio do oxigênio e Ce'_{Ce} representa o cátion Ce^{3+} na posição do Ce^{4+} .

A dopagem da céria com óxidos de metais divalentes ou trivalentes, ou a presença de impurezas na rede cristalina, pode levar a formação de defeitos extrínsecos. Quando íons de valência 2+ ou 3+ são inseridos na rede do óxido de cério, a substituição de cátions Ce^{4+} pelos cátions dopantes pode ocorrer, induzindo a formação de vacâncias de oxigênio para que o desequilíbrio de cargas seja compensado. A dopagem com o óxido de samário, por exemplo, resulta na introdução de defeitos Sm'_{Ce} e $V_{\ddot{O}}$ na rede cristalina do CeO_2 , esta reação pode ser descrita como:



Onde Ce_{Ce} e O_O representam os íons Ce^{4+} e O^{2-} em suas posições regulares, Sm'_{Ce} refere-se ao íon Sm^{3+} no sítio do Ce^{4+} e o sítio vacante formado na posição do O^{2-} é representado por $V_{\ddot{O}}$.

A estrutura fluorita do óxido de cério é bastante tolerante a dissolução de íons de menor valência, suportando elevadas concentrações de dopantes, chegando a 40% em alguns casos [5, 10]. Entretanto, a concentração de dopantes geralmente utilizada para a otimização da condutividade iônica da céria é em torno de 20%.

2.1.2 Propriedades elétricas

O óxido de cério pode ser classificado como um condutor misto, apresentando condutividade iônica e condutividade eletrônica, sendo suas propriedades elétricas dependentes da temperatura, da pressão parcial de oxigênio, da concentração de dopantes e do teor de impurezas. Estas variáveis afetam a quantidade e a mobilidade dos portadores de cargas na rede cristalina da céria, determinando sua condutividade elétrica.

Condutividade iônica

A condutividade iônica em materiais à base de céria ocorre devido a mobilidade das vacâncias de oxigênio. Em temperaturas suficientemente elevadas, o ânion O^{2-} move-se para o sítio vacante próximo deixando vacante o sítio no qual se encontrava. A condutividade iônica da céria nominalmente pura sub-estequiométrica CeO_{2-x} é sempre menor que sua condutividade eletrônica [5], no entanto, esta situação é bastante diferente no caso da céria contendo aditivos. Devido ao aumento significativo da concentração de vacâncias, a condutividade iônica torna-se superior a condutividade eletrônica em atmosfera ambiente. A equação que descreve a relação entre a condutividade iônica e a temperatura pode ser escrita como:

$$\sigma_i = \frac{\sigma_{oi}}{T} \exp\left(-\frac{E_{i0}}{kT}\right) \quad (2.3)$$

Onde σ_{oi} é um fator pré exponencial relacionado a concentração de vacâncias, E_{i0} é a energia de ativação necessária para o salto do íon O^{2-} , k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin. Esta equação é válida para vacâncias livres e aleatoriamente distribuídas na solução sólida.

A condutividade iônica também depende das características da microestrutura da cerâmica. Esta dependência ocorre porque a região de grão e de contorno de grão das amostras sinterizadas, apresentam diferentes resistências à passagem dos íons. Geralmente, nos eletrólitos à base de céria, o bloqueio à passagem dos portadores de cargas através da região entre os grãos (resistência intergranular) é maior que o bloqueio no interior do grão (resistência intragranular). As explicações amplamente aceitas sugerem que o nível de impurezas nas regiões de contorno, o tamanho médio dos grão, e o efeito das cargas espaciais, sejam os principais responsáveis pela elevada resistência elétrica do contorno de grão. Sendo assim, as características morfológicas dos pós e os parâmetros de tempo e temperatura de sinterização, relevantes no desenvolvimento da microestrutura, constituem fatores importantes na determinação das propriedades elétricas dos eletrólitos policristalinos de céria dopada [11].

Neste contexto, a técnica de espectroscopia de impedância, empregada na investigação das propriedades elétricas dos eletrólitos policristalinos, é de fundamental importância, pois permite que a condutividade elétrica intragranular e intergranular sejam avaliadas separadamente. No apêndice A são apresentadas algumas informações relevantes sobre a utilização desta técnica no estudos de condutores iônicos cerâmicos.

Condutividade eletrônica

Igualmente ao que ocorre em muitos óxidos semicondutores, o óxido de cério próximo da composição estequiométrica pode apresentar condutividade eletrônica do tipo n (σ_{en}), em baixas pressões parciais de oxigênio, ou do tipo p (σ_{ep}), quando em altas pressões parciais de pO_2 .

A condutividade eletrônica do tipo n ocorre em baixas pressões parciais de pO_2 e deve-se a mobilidade termicamente ativada do pequeno polaron, formado pela associação entre o íon Ce'_{ce} e a distorção na rede cristalina, provocada por sua carga efetiva negativa [12]. Mogensen *et al.* [13], concluíram que condutividade iônica da composição sub-estequiométrica CeO_{2-x} , a 1000 °C e a $pO_2 = 10^{-6}$ atm, é menor que 3% do total da condutividade e é ainda menor a menores pressões parciais de oxigênio. A equação 2.4 descreve a variação da condutividade eletrônica em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio.

$$\sigma_{en} = \frac{\sigma_{oen}}{T} p_{O_2}^{-1/4} \exp\left(-\frac{E_{e0}}{kT}\right) \quad (2.4)$$

Onde σ_{oen} é um fator pré-exponencial, e E_{e0} é a energia de ativação necessária para a movimentação do pequeno polaron. O expoente $-1/4$ é válido para soluções sólidas nas quais a dopagem (equação 2.2) é o principal mecanismo de formação de vacância.

A condutividade eletrônica dos materiais à base de céria é um dos fatores que comprometem sua utilização como eletrólito sólido em SOFCs [14, 15]. Devido à exposição de uma das faces do eletrólito à atmosfera redutora do ânodo, a reação de redução da céria (equação 2.1) pode ocorrer, tornando significativo o componente eletrônico da condutividade, acarretando em queda no potencial de circuito aberto da célula. Além disso, a transição Ce^{4+} para Ce^{3+} provoca um aumento do parâmetro de rede da célula unitária, que pode induzir a formação de microtrincas no eletrólito [16].

Em atmosferas com elevada pressão de oxigênio, a condutividade eletrônica da céria é do tipo p . Esta condutividade ocorre devido a vacâncias induzidas por impurezas de menor valência presentes nas amostras. A equação 2.5 descreve a formação dos buracos de elétrons responsáveis pela condutividade do tipo p .



Condutividade total

A condutividade elétrica total σ_t de condutores mistos é dada pela soma das contribuições eletrônica, tipo n e tipo p , e iônica. Explicitando a variação da condutividade eletrônica em função de pO_2 , podemos escrever a condutividade total como:

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma'_{en} p_{O_2}^{-1/4} + \sigma'_{ep} p_{O_2}^{1/4} \quad (2.6)$$

Dependendo das condições de temperatura, de pressão parcial de oxigênio e do teor de dopantes, um tipo de condutividade pode prevalecer sobre o outro. No caso da céria contendo aditivos, por exemplo, a condutividade elétrica é predominantemente iônica em atmosfera ambiente [17]. A Figura 2.2 ilustra a variação da condutividade total em uma determinada faixa de pressão parcial de oxigênio, na qual podemos observar um aumento na condutividade total nas regiões de baixa e alta pressão parcial de oxigênio.

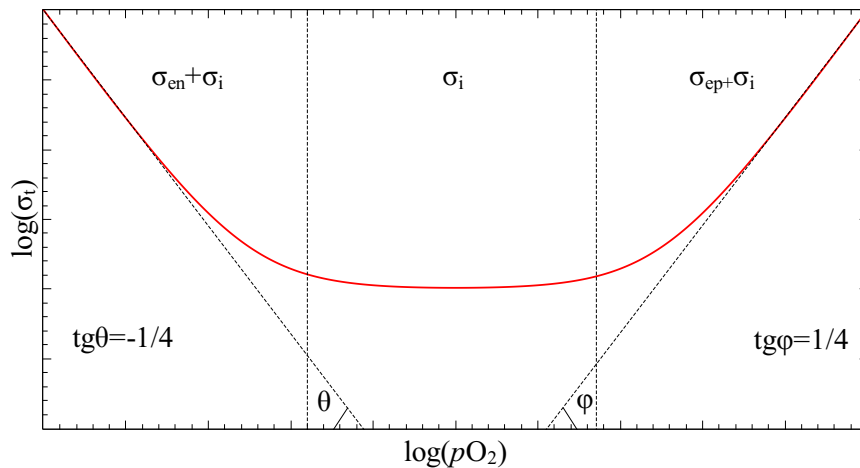


Figura 2.2: Perfil da condutividade total em função da pressão parcial de óxigênio.

2.1.3 A influência da microestrutura na condutividade

As características microestruturais dos eletrólitos à base de céria são de fundamental importância na determinação de suas propriedades elétricas. Isto justifica a intensa pesquisa focada no controle da morfologia dos pós de céria dopada e no estudo dos mecanismos de sinterização e densificação dos eletrólitos. De modo geral, as características da microestrutura que exercem maior influência na condutividade iônica são: a porosidade dos eletrólitos, a segregação de impurezas para as regiões de contorno de grão, o tamanho dos grãos e a formação de cargas espaciais na região de contorno.

A presença de poros nos eletrólitos, diminui a área da secção transversal disponível para passagem dos íons, além de aumentar a distância percorrida pelos portadores para atravessarem a amostra, já que serão forçados a contornar os poros [18, 19]. Conseqüentemente, uma elevada porosidade nas amostras contribui para o aumento a resistência total. Também é importante destacar que uma elevada porosidade pode permitir o contato direto dos gases em uma célula a combustível.

A elevada resistência do contorno de grão dos eletrólitos de céria dopada, tem sido o foco de vários estudos [11, 20, 21, 22, 23]. Muitos autores atribuem esta resistência à segregação de dopantes ou de impurezas para as regiões de interface. Com o acúmulo de dopantes nos contornos de grão, a formação de uma segunda fase, mais resistiva, pode ocorrer. No caso da segregação de impurezas, em especial o SiO_2 , pode ocorrer formação de camadas resistivas à passagem de portadores de carga. Neste caso, a redução do tamanho médio dos grãos, e o conseqüente o aumento da área de contorno de grão, promoveria a diluição das impurezas, reduzindo a concentração de impureza por unidade de área de contorno, facilitando o fluxo das vacâncias de oxigênio através destas interfaces. São vários os trabalhos na literatura que confirmam esta tendência [24, 25, 26], onde busca-se um aumento na condutividade iônica através do controle do crescimento dos grãos durante o processo de sinterização.

A baixa condutividade iônica na região de cargas espaciais, na interface grão-grão, é outro fator importante que limita a condutividade do contorno de grão, sendo esta a explicação de alguns autores para o fato de que mesmo em materiais de alta pureza, a condutividade do grão seja ainda duas ordens de grandeza superior a condutividade do contorno de grão [27].

A formação da região de cargas espaciais ocorre devido as diferenças entre as energias de formação das vacâncias catiônicas e aniônicas. Como a região de contorno de grão pode ser considerada como um sumidouro ou uma fonte infinita e uniforme de vacâncias, a diferença de concentração entre os defeitos aniônicos e catônicos na borda do grão, pode dar origem a uma diferença de potencial eletrostático entre a superfície e o interior do grão. Nos sólidos iônicos, íons (dopantes ou impurezas) que possuem carga efetiva diferente dos íons da rede hospedeira, podem difundir em resposta a esta diferença de potencial, formando a camada da cargas espaciais na borda do grão. Com isso, os íons (ou vacância) com carga oposta à carga da camada de cargas espaciais, tendem a se acumular nos contornos de grão [23, 28]. No caso da céria dopada, os portadores que migram para a região da borda do grão são geralmente os íons dopantes e impurezas, e os portadores que se acumulam entre os grãos são as vacâncias de oxigênio.

No processo de condução iônica em amostras de céria dopada, nas quais a região de

cargas espaciais esteja completamente formada, o surgimento de defeitos associados do tipo $(M'V_O\ddot{M}')$ ou $(V_O\ddot{M}')$ será favorecido devido a elevada concentração de cátions dopantes na região da borda do grão. Conseqüentemente, nesta situação, a condutividade intergranular será menor [23]. A formação de defeitos associados será discutida brevemente na sessão 2.1.4.

A formação da camada de cargas espaciais ocorre durante o processo de sinterização dos eletrólitos. Sendo assim, a redução da temperatura e do tempo de sinterização pode minimizar o desenvolvimento destas regiões, favorecendo a condutividade iônica.

2.1.4 A influência dos dopantes

Como dito, a condutividade iônica das soluções sólidas à base de céria, deve-se a mobilidade das vacâncias de oxigênio, criadas principalmente através da dopagem com íons de menor valência. Neste caso, poderíamos esperar que um aumento no teor de dopantes, até o limite de solubilidade, seria seguido de um aumento na condutividade iônica. Alguns estudos, no entanto, concluíram que existe uma concentração de aditivos, inferior ao limite de solubilidade, na qual obtém-se um valor máximo de condutividade. A Figura 2.3 apresenta o perfil da variação da condutividade iônica em função da concentração de dopantes para diferentes composições de céria dopada.

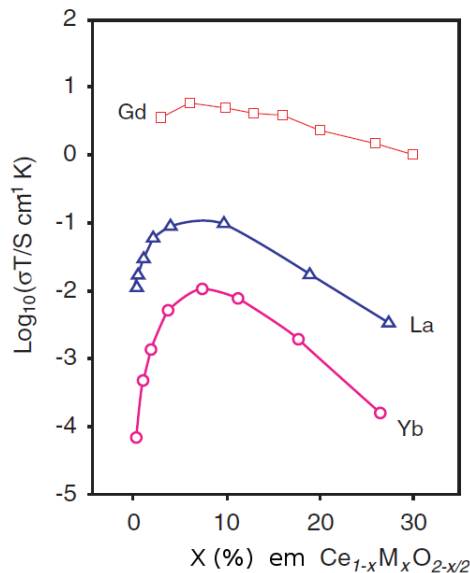


Figura 2.3: Condutividade iônica em função do teor de dopantes, medida à temperatura próxima de 200 °C [29]

As explicações para a redução da condutividade com o aumento da concentração de dopantes são geralmente qualitativas, e envolvem o aumento da interação entre as vacâncias de

oxigênio e os cátions substituintes. Estas interações prendem as vacâncias aos cátions dopantes, limitando sua mobilidade e, conseqüentemente, reduzindo a condutividade iônica do material. Os efeitos dessas associações, conhecidas como par impureza-vacância, são mais significativos a elevadas concentrações de dopantes, sendo que o teor de dopagem que corresponde a máxima condutividade, é diferente para as distintas temperaturas, já que a energia de ativação também varia com o teor de dopantes [6, 29, 30, 31].

O tipo de dopante também exerce influência nas propriedades elétricas da céria dopada. Yahiro *et al.* [32], investigaram a condutividade elétrica de eletrólitos à base de céria, com composição $Ce_{0,8}Ln_{0,2}O_{1,9}$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Ho, Tm, Yb$), e de eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria. Os resultados obtidos evidenciaram que a dopagem com samário é a que oferece maior condutividade iônica ($9,45 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$) a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo quase duas vezes superior a condutividade das amostras dopadas com gadolínio e três vezes superior a condutividade da zircônia estabilizada com ítria $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$.

Na Figura 2.4 está apresentada a condutividade iônica de composições de céria dopada em função do raio do dopante. Pode-se observar que a condutividade elétrica aumenta com o raio iônico do Yb até o Sm, mas diminui a partir de um raio maior que $0,109 \text{ nm}$ [33].

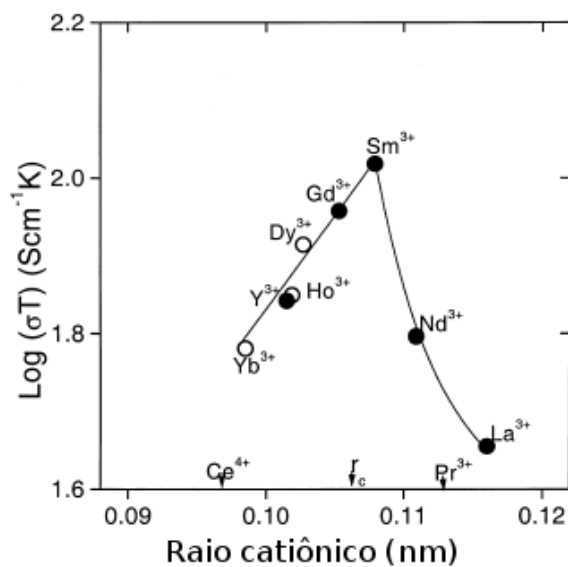


Figura 2.4: Variação da condutividade iônica em função do raio do dopante, para composição $Ce_{0,8}Ln_{0,2}O_{1,9}$ medidas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [33]

Segundo Kilner [34], as diferenças observadas na condutividade iônica para os distintos dopantes podem ser explicadas considerando-se a energia de associação entre a vacância e o cátion substituinte. O autor estabeleceu uma relação entre a condutividade e a razão r_d/r_h , sendo r_d o raio do íon dopante e r_h o raio do íon hospedeiro. Os resultados indicaram que o

mínimo valor da energia de ativação ocorre quando a razão r_d/r_h é igual, ou ligeiramente maior que 1. Considerando a razão r_d/r_h , seria de se esperar que a condutividade iônica das amostras dopadas com Gd fosse superior a condutividade das amostras dopadas com Sm, contrariando os resultados obtidos por Yahiro *et al.* [32]. No entanto, é provável que este desacordo seja devido à resistência do contorno de grão, já que o tipo de dopante também exerce influência na determinação das características microestruturais dos eletrólitos [35].

São vários os trabalhos na literatura que estão em acordo com os resultados encontrados por Yahiro *et al.*, confirmando que dentre as soluções sólidas à base de céria, às aquelas dopadas com samário são as que apresentam maiores condutividade na faixa de temperatura de interesse para utilização em SOFCs.

2.2 Método de síntese por combustão

Como dito anteriormente, as características da microestrutura, determinadas no processo de sinterização, exercem influência direta nas propriedades elétricas dos sólidos condutores iônicos. Sendo assim, o método de síntese dos pós torna-se um importante fator, pois, a obtenção de pós com cristalitos nanométricos e com distribuição controlada do tamanho dos aglomerados, favorece o processo de sinterização, diminuindo a temperatura necessária para a densificação do material [36]. Por este motivo, vários trabalhos publicados sobre o óxido de cério, referem-se à obtenção e a caracterização dos pós cerâmicos obtidos pelas diferentes técnicas de síntese [37, 38, 39, 40, 41],

Muitos pesquisadores reportaram a obtenção de pós nanométricos de óxido de cério utilizando diversas técnicas, incluindo o método da co-precipitação [42, 43, 44], processo sol-gel [45, 46] e o método por reação de combustão [47, 48, 49]. Dentre estes, o método de reação de combustão, conhecido simplesmente como método da combustão, destaca-se por possibilitar a obtenção rápida de pós com partículas nanométricas, pouco aglomeradas e de elevada homogeneidade.

O método consiste na dissolução dos sais metálicos em uma pequena quantidade de água juntamente com um combustível orgânico. Geralmente os sais metálicos utilizados são nitratos, devido sua fácil solubilização em água, os combustíveis comumente escolhidos são uréia, glicina ou ácido cítrico. Após o preparo da mistura, a solução aquosa de nitratos+combustível é aquecida (100 °C) para evaporação do excesso de água, até a formação de uma solução viscosa. Logo após a formação desta solução, a temperatura da mistura é elevada até que ocorra a autoignição.

No caso da combustão com glicina, a reação ocorre rapidamente, geralmente em menos de 5 segundos, produzindo um grande volume de gases e liberando calor suficiente para a formação do óxido de cério. Os gases gerados na reação ajudam a dissipar o calor produzido na combustão reduzindo a possibilidade de pré sinterização parcial das partículas. A evolução rápida dos gases também reduz o contato entre as partículas limitando a formação de grandes aglomerados.

As características do pó, como o tamanho dos cristalitos, área superficial e grau de aglomeração são determinadas pela temperatura e pelo tempo de duração da chama, que por sua vez, depende do tipo do combustível e da razão molar combustível/nitrato utilizada. A proporção estequiométrica entre os reagentes é determinada pelos princípios da química dos propelentes, na qual o módulo da razão entre a valência total dos agentes oxidantes e a redutores deve ser igual a 1 [50].

A síntese de pós nanométricos com elevada área superficial, pode permitir a obtenção de pastilhas com elevada densidade relativa, através de um processo de sinterização relativamente rápido, conduzido a baixas temperaturas (<1300 °C). Neste caso, seria possível também um controle maior das propriedades microestruturais das amostras, tais como o controle do tamanho e da forma dos grãos [35]. Além disso, um processo rápido de sinterização poderia reduzir a segregação de impurezas e dopantes, minimizando os efeitos da camada de cargas espaciais. Outro problema que poderia ser contornado num processo de sinterização a baixas temperaturas são os problemas relacionados à redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} , que ocorre quando a sinterização é conduzida a elevadas temperaturas [16].

2.3 Revisão bibliográfica

Nesta revisão serão apresentados alguns trabalhos encontrado na literatura sobre a utilização do método de combustão como rota de síntese para a obtenção do óxido de cério puro ou com dopantes. Também serão apresentados alguns trabalhos sobre céria dopada e co-dopada, especialmente aqueles relacionados à dopagem com samário e lantânio.

2.3.1 Método da combustão

Pesquisas na base de dados do *Institute of Scientific Information (ISI)* com as palavras-chave *combustion method* e *ceria* indicam que os primeiros trabalhos sobre a técnica da combustão como rota de síntese do óxido de cério são do início da década de 90.

Em 1990, Sekar, Manoharan e Patil [51], compararam a morfologia dos pós de óxido de cério obtidos pelo método da decomposição térmica e pelo método da combustão, utilizando diferentes combustíveis. Os compostos precursores utilizados para síntese dos pós por decomposição térmica foram: oxalato de cério hidratado ($Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$), hidrazina oxalato de cério hidratado ($Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 3N_2H_4 \cdot 11H_2O$) e hidrazina carboxilato de cério ($Ce(N_2H_3COO)_3 \cdot 3H_2O$). Para a síntese por combustão, o nitrato de cério amônio foi escolhido como agente oxidante e, como combustíveis, foram utilizados a uréia (CH_4N_2O), carboidrazida (CH_6N_4O), ácido oxálico dihidrazida ($C_2H_6N_4O_2$) e tetraformaltriazina ($C_4H_{16}N_6O_2$). A razão estequiométrica entre o nitrato e os diversos combustíveis foi calculada aplicando os conceitos da química dos propelentes, considerando a valência total dos agentes oxidantes e redutores de modo a se obter o máximo de calor da reação. A comparação entre os tamanhos das partículas, os tamanhos dos aglomerados e as áreas superficiais dos pós sintetizados, mostraram que as características morfológicas do óxido de cério obtido por combustão são similares às características dos pós obtidos por decomposição térmica.

Em seu trabalho publicado em 1993, Patil [52] apresentou os resultados da caracterização de vários óxidos cerâmicos, incluindo a céria e o óxido de zircônio, obtidos pelas mesmas rotas de síntese utilizadas em seu trabalho de 1990 [51]. Neste artigo, foram publicados também os resultados dos estudos da sinterabilidade dos pós, obtidos pelo método da combustão. Os autores concluíram que, de modo geral, os corpos de prova, fabricados com os pós obtidos pela técnica da combustão, atingem densidades elevadas a temperaturas de sinterização menores que aquelas tipicamente utilizadas na sinterização dos corpos de prova que utilizam pós obtidos pelo método convencional da decomposição térmica.

Rajendran, Mallick e Bhattacharya [47], em 1998, relataram a utilização do método da combustão na síntese de céria dopada com praseodímio $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$, com diferentes composições ($0,0 \leq x \leq 1,0$). As proporções estequiométricas dos reagentes utilizados nas reações, foram calculadas segundo a química dos propelentes, sendo a uréia, o nitrato de cério amônio e o nitrato de praseodímio hexahidratado os reagentes utilizados como precursores. Os pós obtidos foram calcinados a 500 °C por 10 min para eliminação de resíduos orgânicos. Os autores obtiveram pós com fase única de estrutura cúbica do tipo fluorita na faixa de $x=0,0$ até $x=0,7$, para $x > 0,7$ foi observado a presença de uma segunda fase. Os autores destacaram que foram observadas grandes diferenças entre os tamanhos dos cristalitos das distintas composições, sendo que, para composições com $x \leq 0,3$, os tamanhos dos cristalitos ficaram entre 17 nm e 25 nm, e para composições com $0,3 \leq x \leq 0,7$ o tamanho médio dos cristalitos ficou entre 25 nm e 80 nm. Também foi constatado uma redução da área superficial específica com o aumento do teor de Pr.

Tabela 2.2: Variação do tamanho dos cristalitos em função da razão nitrato/glicina [45], medidos por difração de raios-X (DRX) e por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR)

Razão G/N	Tamanho dos cristalitos - DRX	Tamanho dos cristalitos - MET-AR
0,30	10 (nm)	2,5 - 12 (nm)
0,55	15 (nm)	6 - 28(nm)
1,00	24 (nm)	—

A influência da razão glicina/nitrato (G/N) na síntese por combustão, foi estudada por Purohit *et al.* [48], em 2001. A proporção estequiométrica entre nitratos e combustível foi calculada de acordo com a química dos propelentes, sendo G/N=0,56 o valor calculado. Proporções distintas, maiores e menores que 0,56 também foram experimentadas. Os autores avaliaram o tamanho do médio dos cristalitos por difração de raios-X e por microscopia eletrônica de transmissão. As análises da área superficial específica dos pós foi feito por BET. Os resultados indicaram que proporções deficientes em combustível resultam em pós constituídos por cristalitos menores e de maior área superficial. A sinterização da composição pobre em combustível foi avaliada, e pastilhas apresentando 94% da densidade teórica foram obtidas após sinterização a 1250 °C por 1h. Alguns dos resultados deste trabalho são apresentados na Tabela 2.2.

Em 2006, Singh *et al.* [53], relataram a utilização do método da combustão com glicina, na obtenção de materiais com composição $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ ($0,05 \leq x \leq 0,20$). Após a síntese, seguiu-se uma etapa de calcinação dos pós a 800 °C por 3h ao ar. O tamanho médio dos cristalitos obtidos variaram de 6 nm a 15 nm. Testes de sinterização e medidas de densidade aparente foram também realizados, mostrando que 95% da densidade teórica foi atingida para a composição $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$, após sinterização a 1100 °C por 8h. A maior condutividade iônica obtida foi também para $x=0,10$, atingindo 0,058 S/cm a 600 °C.

Uma avaliação das diferenças morfológicas dos pós, obtidos por combustão com uréia e glicina, foi feita por Lenka *et al.* [54], em 2008. O estudo relata a síntese dos pós de céria dopada com 12 mol% de Gd_2O_3 . Nitratos de cério(III) e gadolínio(III) hexahidratados foram misturados a uréia e a glicina nas proporções estequiométricas requeridas. Análises termogravimétricas e de calorimetria exploratória diferencial indicaram que as reações de combustão ocorreram a 192 °C no caso do uso da glicina, e a 235 °C quando a uréia foi utilizada. Além disso, os resultados mostraram que não houveram perdas de massa após a reação com glicina, indicando que a reação de combustão foi completa, resultando em pós livres de reagentes residuais. No caso da combustão com uréia, após 235 °C houve uma perda gradual de massa até 700 °C, mostrando que a reação de combustão foi incompleta, sendo então necessário uma etapa de calcinação após a síntese. O tamanho médio dos cristalitos, calculados pela equação

de Scherrer, foram de 16,1 nm e 7,2 nm para a síntese com glicina e uréia, respectivamente. A análise do tamanho médio das partículas, feita por difração a laser, mostrou uma distribuição monomodal para os pós obtidos pela rota com glicina, sendo que o tamanho médio dos aglomerados foi de 0,43 μm . Para os pós obtidos pela rota com uréia, a distribuição foi bimodal, sendo que o tamanhos médios dos aglomerados foi de 0,4 μm e 1,87 μm . A sinterabilidade dos pós também foi avaliada, mostrando que após 3 horas, a 1250 °C, as amostras preparadas com os pós obtidos pela rota com glicina e com uréia, atingiram, respectivamente, 97% e 86% da densidade teórica. Apesar de tamanho reduzidos dos cristalitos, baixa densificação dos pós obtidos com o uso da uréia foi atribuída a presença dos grandes aglomerados formados na etapa de calcinação.

Em 2010, Prasad, *et al.* [55], descreveram os resultados da síntese de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ utilizando diferentes razões nitrato/glicina (G/N) variando da proporção estequiométrica de 0,55, até 0,1. Após a síntese dos compostos, seguiu-se uma etapa de calcinação a 600 °C por 2h. Os resultados das análises do tamanho médio dos cristalitos indicaram que a céria dopada apresenta comportamento similar ao do óxido de cério puro, reportado por Purohit [48], no qual as misturas pobres em glicina resultam em pós constituídos de cristalitos menores. Os tamanhos dos cristalitos, para G/N igual a 0,1, 0,3 e 0,55 foram, respectivamente, 14 nm, 16 nm, 17 nm. Os testes de sinterização revelaram que as amostras confeccionadas com os pós sintetizados com G/N igual a 0,55 foram as que apresentaram maiores valores de densidade. A explicação dos autores é que, apesar da proporção 0,55 fornecer pós com cristalitos maiores, esta foi a proporção que resultou em pós menos aglomerados. Os valores dos tamanhos médios dos aglomerados para G/N igual a 0,1, 0,3 e 0,55 foram, respectivamente, 2,70 μm , 2,30 μm e 0,57 μm .

Nos últimos 5 anos foram muitos os trabalhos publicados sobre eletrólitos à base de céria, obtidos pelo método da combustão. Porém, na maioria destas pesquisas, o foco dos estudos não foram exatamente a rota de síntese, conseqüentemente, poucas alterações no método foram relatadas.

2.3.2 Céria dopada e duplamente dopada

Aqui serão apresentados alguns resultados de trabalhos relacionados à céria dopada e duplamente dopada com lantânio e samário.

Dado o crescente interesse nos eletrólitos sólidos à base de céria, e considerando o problema da redução da céria em atmosfera anódica, Mori e Yamamura [42] realizaram um estudo, em 1998, no qual relataram a redução do componente eletrônico da condutividade total através

da co-dopagem. Os autores assumiram que uma expansão prévia da rede cristalina (aumento do parâmetro de rede) poderia inibir uma futura expansão, que ocorre no processo de redução da céria. Os pós utilizados na confecção das pastilhas, foram obtidos pelo método da coprecipitação. A temperatura de sinterização utilizada foi de 1450-1550 °C por 4h. Os parâmetros de rede das amostras sinterizadas de $Ce_{0,75}Sm_{0,25}O_{2-\delta}$, $Ce_{0,757}(Sm_{0,503}Ca_{0,469})_{0,250}O_{2-\delta}$ e $Ce_{0,746}(Sm_{0,952}Ca_{0,06}Li_{0,004})_{0,250}O_{2-\delta}$ foram de 5,42Å, 5,43Å, 5,47Å respectivamente. A Figura 2.5 mostra a curva obtida pelos autores, na qual observa-se a variação da condutividade total em função da pressão parcial de oxigênio. Podemos observar que o domínio de condutividade iônica, da amostra de $Ce_{0,75}Sm_{0,25}O_{2-\delta}$, estende-se até $pO_2 = 10^{-7}$ MPa, enquanto que as amostras de $Ce_{0,757}(Sm_{0,503}Ca_{0,469})_{0,250}O_{2-\delta}$ e $Ce_{0,746}(Sm_{0,952}Ca_{0,06}Li_{0,004})_{0,250}O_{2-\delta}$ apresentam domínios de condutividade iônica que estende-se até 10^{-9} e 10^{-12} MPa, respectivamente.

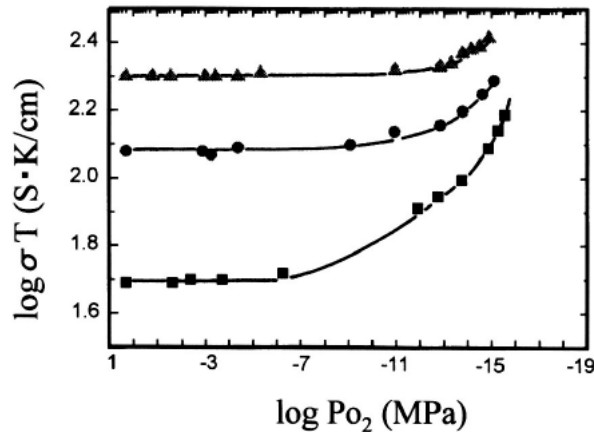


Figura 2.5: Condutividade iônica em função da de pO_2 [42]. As composições de céria-samária co-dopadas com Li (▲) e Ca (●) apresentam em domínio eletrolítico maior que as que contém apenas Sm (■)

Na tentativa de aumentar a condutividade iônica dos eletrólitos à base de céria, Mori *et al.* [43], publicaram em 2002 um trabalho no qual estudaram a variação da condutividade elétrica da céria co-dopada em função de um índice efetivo R , similar ao índice proposto por Kilner [34]. A equação do índice efetivo R , proposta por Mori, Ikegami e Yamamura, em 1999, relaciona a influência da diferença entre os raios iônicos do cátion hospedeiro e do cátion dopante, com a influência da concentração de vacâncias, presentes na estrutura fluorita. Segundo os autores, a configuração que resulta em um índice R igual a 1, corresponderia a situação de mínima distorção na rede cristalina, favorecendo a condutividade iônica. Para a avaliação desta hipótese, pós de céria dopada com vários tipos de cátions, incluindo Sm e La, obtidos por coprecipitação, foram prensados e sinterizados a 1450-1550 °C por 4h. Os resultados indicaram que as amostras com os maiores valores de condutividade foram também as que apresentaram

o índice efetivo próximos a 1, sugerindo que o índice efetivo pode ser utilizados como um parâmetro na a escolha dos dopantes para eletrólitos à base de céria.

Em 2006, Sha *et al.* [45], estudaram a composição $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Y_xO_{1,9}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) determinando a condutividade total das amostras a temperaturas entre 550 °C e 700 °C. Os pós, sintetizados pelo método sol-gel, apresentaram cristalitos com tamanhos entre 24 nm e 35 nm, permitindo a obtenção de pastilhas com densidade relativa de 99%, após sinterização por 10 h a 1400 °C. Através dos resultados das medidas elétricas, observou-se que as amostras duplamente dopadas apresentavam valores superiores de condutividade intragranular e intergranular, além de menores valores de energia de ativação. A composição $Ce_{0,8}Sm_{0,1}Y_{0,1}O_{1,9}$ foi a que apresentou o maior valor de condutividade total na região de temperatura experimentada.

Sha *et al.* [46], em 2007, avaliaram a condutividade elétrica de eletrólitos à base de céria duplamente dopada com composição geral $Ce_{0,8}La_{0,2-x}Y_xO_{1,9}$ ($x=0,02; 0,06; 0,10; 0,14; 0,20$). Pós nanométricos com tamanhos de cristalitos entre 27 nm e 34 nm, foram obtidos pelo método sol-gel. Todas os corpos de prova sinterizados a 1500 °C por 9 h, apresentaram densidade relativas acima de 95% da densidade teórica. Os autores obtiveram os maiores valores de condutividade total, medidos a 750 °C e 800 °C, para composições com concentrações de Y iguais a 0,06, 0,10 e 0,14, sendo a maior condutividade obtida para $x=0,06$.

Em 2008, Dudek *et al.* [44], reportaram a preparação, por co-precipitação, e soluções sólidas de $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}M_xO_{1,9}$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$), sendo $M=La, Y$. A análise de tamanhos das partículas por difração de raios-X e por BET indicaram a obtenção de pós nanoparticulados, com tamanhos entre 20 nm e 27 nm, sugerindo um baixo nível aglomeração das partículas. Os pós calcinados (800 °C/1 h) foram prensados isostaticamente a 200 MPa e sinterizados a 1500 °C/2 h. Todas as pastilhas sinterizadas apresentaram densidades relativas superiores a 97% da densidade teórica. Os autores obtiveram maiores valores de condutividade intragranular e intergranular para as composições duplamente dopadas, sendo $Ce_{0,8}Sm_{0,1}Y_{0,1}O_{1,9}$ a composição que ofereceu a maior condutividade total, $3,6 \cdot 10^{-2}$ S/cm a 600 °C, superando a condutividade do $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ ($1,4 \cdot 10^{-2}$ S/cm) na mesma temperatura. Testes do número de transferência também foram realizados, indicando que o aumento na condutividade total deve-se somente ao aumento na condutividade iônica.

Em 2008, Wojciech Zajac e Janina Molenda [56] apresentaram seus resultados sobre o comportamento da céria duplamente dopada com composições $Ce_{0,85}(Gd_xLn_{1-x})_{0,15}O_{1,925}$, ($Ln=Nd, Sm, Y$ e $x=0,5; 1,0$). O método empregado para a obtenção dos pós cerâmicos foi o da co-precipitação. Amostras cilíndricas foram preparadas por prensagem uniaxial a 100 MPa seguida de prensagem isostática a 250 MPa. A temperatura de sinterização utilizada foi de 1550

°C por 2 h. Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância, realizadas em temperatura entre 250 °C e 750 °C, mostraram que a resistência do interior do grão, das amostras duplamente dopada, foram menores que as resistências do grão das amostras contendo apenas um tipo de dopante. Contudo, a resistência do contorno de grão aumentou significativamente, de tal modo que todas amostras duplamente dopadas apresentaram condutividade total menores que aquelas obtidas para amostras monodopadas. É importante ressaltar que neste trabalho os autores não utilizaram nenhum fator de correção para compensar as diferenças de densidades das amostras.

Abordagens teóricas sobre o efeito da dopagem e da co-dopagem na condutividade elétrica da céria também já foram realizadas. Anderson *et al.* [57], por exemplo, publicaram, em 2006, um estudo no qual utilizaram a teoria do funcional da densidade para avaliação da variação da energia de ativação em função do número atômico dos dopantes trivalentes. Os autores consideraram a energia de associação do par impureza-vacância, como a soma das contribuições da energia de repulsão elástica e da energia de atração elétrica, e que o mínimo valor da energia de associação ocorre quando há o equilíbrio entre estas contribuições. O modelo computacional utilizado pelos autores prediz que para soluções sólidas, contendo um único dopante, a dopagem com Sm e o Pm são as que oferecem a menor energia de ativação e, conseqüentemente, a maior condutividade iônica. Além disso, a dopagem com um par de cátions que resultem em um número atômico efetivo entre 61 (Pm) e 62 (Sm) também pode ser uma boa escolha. Os autores utilizaram o modelo simulando a dopagem (4,3% de dopantes) com a combinação Gd/Pr e Nd/Sm e concluíram que estas combinações ofereceriam condutividades superiores as que seriam obtidas se apenas um dos cátions fosse utilizado como dopante. Entretanto o modelo aplica-se apenas na avaliação da condutividade intragranular, não considerando o efeito do bloqueio do fluxo de íons através da região de contorno de grão, nem a influência dos dopantes na determinação da microestrutura.

A hipótese de se obter melhores resultados de condutividade intragranular, através da dopagem com Sm e Nd, proposta por Anderson *et al.*, foi testada em 2008 por Omar, Wachsmann e Nino [58]. Os autores analisaram as amostras com composição $Ce_{1-x}Sm_{x/2}Nd_{x/2}O_{2-\delta}$, sintetizadas a 1550 °C por 10h. Através das medidas de impedância, realizadas a 550 °C, os autores observaram que a composição $Ce_{0,85}Sm_{0,75}Nd_{0,75}O_{2-\delta}$ apresentou condutividade intragranular 30% superior a condutividade do grão das amostras de $Ce_{0,90}Gd_{0,10}O_{2-\delta}$, indicando que a dupla dopagem baseada em um número atômico efetivo igual a 61, pode oferecer melhorias significativas da condutividade intragranular.

Em 2010, Li *et al.* [49], realizaram um estudo sobre os efeitos da dupla dopagem da céria com Nd e Sm, considerando a sua influência na condutividade do contorno de grão.

Neste trabalho os autores relatam a obtenção de pós nanométricos (~ 6 nm) através do método de combustão com ácido cítrico. As composições avaliadas foram $Ce_{1-x}(Sm_{0,5}Nd_{0,5})_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$) e $Ce_{0,9}(Sm_{1-x}Nd_x)_{0,1}O_{1,95}$ ($x = 0,0; 0,5; 1,0$). As medidas elétricas das amostras de $Ce_{0,9}(Sm_{1-x}Nd_x)_{0,1}O_{1,95}$ indicaram que a composição de $x=0,5$ foi a que apresentou maior condutividade do grão e do contorno de grão. As análises de XPS indicaram que a maior condutividade intergranular da composição $Ce_{0,9}(Sm_{0,05}Nd_{0,05})O_{1,95}$, foi devido a baixa concentração de dopantes segregados nas regiões de contorno, em relação as composições $Ce_{0,9}(Nd_{0,1})O_{1,95}$ e $Ce_{0,9}(Sm_{0,1})O_{1,95}$. A condutividade da série $Ce_{1-x}(Sm_{0,5}Nd_{0,5})_xO_{2-\delta}$, nas mesmas condições de sinterização, foi maior para $x=0,10$, sendo $1,0 \cdot 10^{-2}$ S/cm a 550 °C, para amostra $Ce_{0,9}(Sm_{0,05}Nd_{0,05})_{0,1}O_{1,95}$ sinterizada a 1400 °C/4h.

Em seus estudos, publicado em 2010, Fu *et al.* [59] avaliaram a influência do tipo de dopante nas características microestruturais de amostras sinterizadas de céria dopada. O método da co-precipitação foi empregado na síntese dos pós. Como materiais precursores, foram utilizados os nitratos $M(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ($M = Ce, Y, Gd, Sm, Nd, La$) e amônia (NH_4OH). As amostras cilíndricas, obtidas por compactação uniaxial (250 MPa), foram sinterizadas a 1500 °C por 5 horas. As taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas foram de 5 °C/min e 3 °C/min respectivamente. Alguns dos resultados obtidos neste trabalho são apresentados na Tabela 2.3. Os autores observaram que a dopagem com lantânio resulta em grãos maiores, enquanto que a dopagem com ítrio é a que oferece o menor tamanho médio de grão. Segundo os autores, tal comportamento deve-se aos diferentes coeficientes de difusão dos dopantes, sendo que os maiores tamanhos de grãos estariam relacionados aos maiores coeficientes de difusão.

Tabela 2.3: Alguns dos resultados obtidos por Fu *et al.* [59]. A condutividade total das amostras foram determinadas a 700 °C.

Amostra	G (μm)	σ_{tot} ($10^{-2} Scm^{-1}$)	E_a (eV)
$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$	3,39	3,49	0,744
$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$	3,25	2,97	0,750
$Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{2-\delta}$	3,06	1,86	0,779
$Ce_{0,8}La_{0,2}O_{2-\delta}$	6,51	2,17	0,756
$Ce_{0,8}Nd_{0,2}O_{2-\delta}$	4,39	1,60	0,829

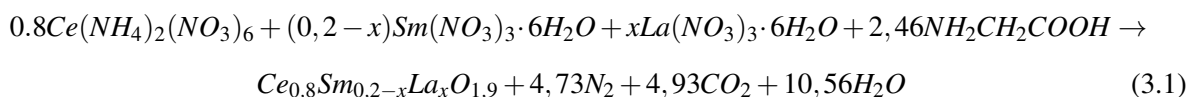
3 Materiais e métodos

Neste capítulo será descrita a metodologia utilizada na síntese dos pós e o modo de preparo dos corpos de prova sinterizados. Também serão brevemente descritos os métodos e as condições de análises empregadas na caracterização destes materiais.

3.1 Síntese dos pós

Neste trabalho, cinco composições de céria dopada foram estudadas. O método da combustão foi a rota de síntese empregada na obtenção dos pós com a composição $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}La_xO_{1,9}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$). Os reagentes precursores utilizados foram: nitrato de cério amônio (99,9% Alfa Aesar), nitrato de samário hexahidratado (99,9%, Aldrich), nitrato de lantânio hexahidratado (99,9%, Merk) e glicina (99,9%, Merk).

De acordo com a química dos propelentes, o módulo da razão entre a valência total dos agentes oxidantes e redutores deve ser igual a 1 [50]. No presente caso, onde a soma das valências dos agentes oxidantes (nitratos) é -22,2 e a valência do agente redutor (glicina) é 9, a equação de reação balanceada deve conter (111/45) mol de combustível, de modo que a razão glicina/nitratos seja de 0,456. Assim, as soluções sólidas de céria dopada foram sintetizadas de acordo com a equação 3.1, onde a reação de combustão completa foi assumida.



Nas proporções requeridas, os precursores foram dissolvidos com um mínimo de água deionizada em um cadinho de porcelana, até a obtenção de uma solução cor laranja. Após a solubilização dos reagentes, seguiu-se uma etapa de evaporação do excesso de água, realizada em uma chapa de aquecimento, a 90 °C, sob agitação constante, resultando na formação de uma

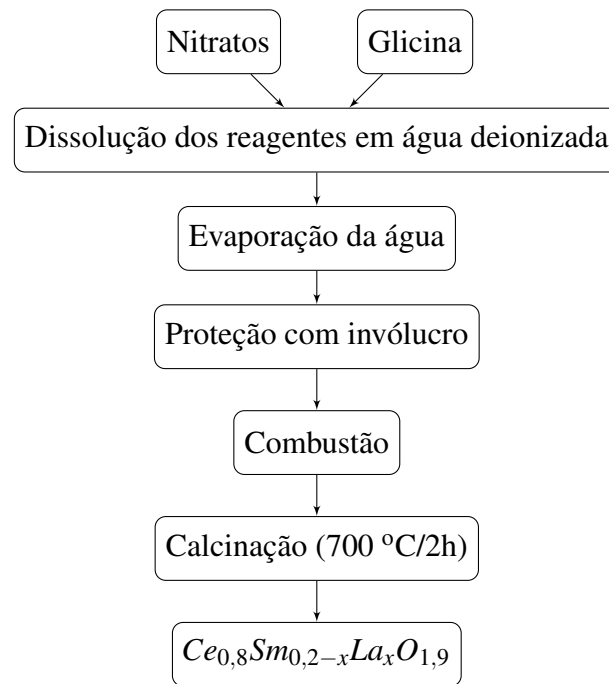
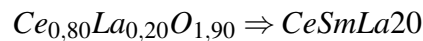
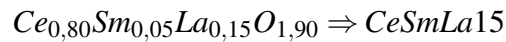
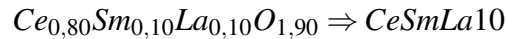
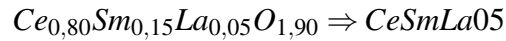
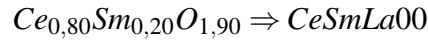


Figura 3.1: Diagrama de blocos da metodologia empregada na síntese dos pós de céria dopada.

substância viscosa e escura. Neste ponto, o cadinho contendo a solução viscosa foi colocado em um invólucro de papel alumínio, para evitar perdas e facilitar a coleta dos pós após a reação de combustão. O tamanho do invólucro foi escolhido de modo a evitar o contato entre as paredes da folha de papel alumínio e a chama produzida, a fim de minimizar a possibilidade de contaminação dos produtos. O invólucro contendo o cadinho, foi colocado sobre a chapa de aquecimento e a temperatura foi elevada até que a ignição ocorresse. A reação de combustão ocorreu em menos de três segundos, a aproximadamente 200 °C, produzindo um grande volume de gases. A coleta dos pós foi feita com a ajuda de uma espátula de porcelana e de um pequeno pincel. Para eliminação de resíduos orgânicos remanescentes, uma etapa de calcinação a 700 °C por 2 horas, foi empregada, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 20 °C por minuto.

Para a confecção das amostras na forma de pastilhas cilíndricas, foram utilizadas matrizes de aço inoxidável de diferentes diâmetros, nas quais os pós foram compactados uniaxialmente a 98 MPa por 10 minutos. A sinterização dos compactos foi feita ao ar, em forno de alta temperatura (Lindberg Blue) a 1500 °C por 5 horas, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C por minuto. Na Figura 3.1 está representado o diagrama de bloco da metodologia empregada.

Para facilitar a identificação das diferentes composições, a seguinte nomenclatura foi adotada:



3.2 Métodos de análise

Determinação da fase cristalina

A análise da fase cristalina dos pós e das pastilhas foi realizada por difração de raios-X, utilizando um difratômetro Philips (modelo X'Pert), com radiação Cu K α ($\lambda = 1.54190 \text{ \AA}$), em uma faixa angular entre 20° a 90°, com um passo de 0,5° e tempo de contagem de 1 segundo. A identificação das fases foi feita por comparação com o padrão ICDD¹. A determinação dos parâmetros de rede das amostras foi feita a partir dos difratogramas utilizando-se o software CelRef.

O tamanho médio dos cristalitos foi determinado a partir da equação equação de Scherrer, onde os pico de reflexão de maior intensidade ([111]) dos difratogramas foi utilizado como parâmetro para os cálculos. Segundo a equação de Scherrer, o tamanho médio dos cristalitos pode ser calculado como:

$$D_{drx} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

Onde D_{drx} é o tamanho médio dos cristalitos, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β é a largura à meia altura, em radianos, do pico considerado, e θ é o ângulo de Bragg. A determinação do valor de β foi feita utilizando-se o software X'pert Viewer.

Densidade das pastilhas sinterizadas

A medida da densidade aparente das amostras sinterizadas foi feita através do método hidrostático, utilizando o princípio de Arquimedes. Para tanto, um *kit* com os suportes neces-

¹ICDD - International Committee for Diffraction Data.

sários e uma balança analítica (Sartorius, BP 210 s) foram utilizados. Inicialmente, a massa das amostras secas foi medida, em seguida, as pastilhas foram mergulhadas em benzeno por duas horas e, após este tempo, a massa das amostras úmidas foi determinada. Utilizando os suportes, a massa das pastilhas imersas em benzeno também foi determinada. A densidade aparente foi então calculada através da seguinte equação:

$$\rho_a = \left(\frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \rho_B \quad (3.3)$$

Sendo ρ_a é a densidade aparente dos compactos, ρ_B é a densidade do benzeno na temperatura de medida, e M_u , M_i e M_s são, respectivamente, a massa úmida, a massa imersa e a massa seca das pastilhas.

A densidade teórica das composições foi determinada através da seguinte equação:

$$\rho_t = \frac{nA}{V_c N_A} \quad (3.4)$$

Onde n é o número de átomos na estrutura, A é a massa atômica dos diferentes átomos, V_c é o volume da célula unitária e N_A é o número de Avogadro. O volume da célula unitária foi calculado utilizando os parâmetros de rede das amostras sinterizadas, obtidos através dos difratogramas de raios-X.

Área superficial específica

A área superficial específica dos pós calcinados foi determinada por análises de BET (Brunauer-Emmett-Teller)² (Quantachrome, modelo NOVA 1200), com adsorção gasosa de N_2 . Antes das análises, os pós foram submetidos a uma etapa de secagem em manta de aquecimento a 100 °C por 1 hora. O diâmetro esférico equivalente das partículas foi calculado a partir dos resultados das medidas de área superficial específica, utilizando-se da seguinte equação:

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho S_{BET}} \quad (3.5)$$

Sendo D_{BET} é o diâmetro esférico equivalente das partículas, S_{BET} é a área superficial específica e ρ é a densidade do material. O valor da densidade do material foi obtido através da equação 3.4.

²A análise de BET permite a determinação da área superficial específica de materiais particulados.

Análise morfológica superficial

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para observação da forma e distribuição das partículas e/ou aglomerados, dos pós calcinados. As observações foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL 30. Para a deposição dos pós nos porta-amostras, uma fita adesiva dupla face, condutora eletrônica, foi inicialmente colada na face do porta-amostra e, em seguida, os pós foram agitados dentro de um pequeno saco plástico, preso ao porta-amostra, de tal modo que várias partículas ficaram coladas na face livre da fita.

A microscopia eletrônica de varredura também foi utilizada na análise da microestrutura da superfície das amostras sinterizadas e na determinação do tamanho médio dos grãos. Um recobrimento de ouro foi utilizado tanto na análise das amostras sinterizadas quanto na análise dos pós.

A estimativa do tamanho médio dos grãos (G) foi feita pelo método dos interceptos, no qual G pode ser calculado através da seguinte relação:

$$G = 1,56\Gamma \quad (3.6)$$

Em que G é o tamanho médio dos grãos, Γ é a distância média entre os interceptos e o valor 1,56 é uma constante de proporcionalidade relativa à geometria dos grãos.

Condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica das amostras sinterizadas foram feitas por espectroscopia de impedância. Para tanto, ambas as faces das amostras cilíndricas foram recobertas com pasta de prata, seguido de um tratamento térmico a 250 °C/15 min para a fixação da prata. As amostras CeSmLa00, CeSmLa05 e CeSmLa10 foram analisadas em um analisador de impedância Hewlett Packard 4192A, em uma faixa de frequência de 13 MHz - 5 Hz. Já as amostras CeSmLa15 e CeSmLa20, foram analisadas em um analisador de impedância Solartron 1260, em uma faixa de frequência de 1 MHz - 5 Hz. Em ambos os casos a amplitude utilizada do sinal ac foi de 100 mV. Dada a faixa de frequência utilizada nos aparelhos de medidas, a faixa de temperatura de análise foi escolhida de modo a permitir a separação dos componentes intragranular e intergranular da resistividade. Deste modo, as medidas foram realizadas em temperaturas entre 180 °C e 500 °C. Para minimizar o erro na medida da temperatura, um termopar do tipo K foi colocado próximo às amostra. Todos dados foram tratados utilizando o software ZViewTM.

4 Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos na caracterização das soluções sólidas. Inicialmente são discutidos os aspectos gerais observados durante síntese dos pós. Na sequência, são apresentados e discutidos os resultados das análises dos pós e das amostras sinterizadas.

4.1 Aspectos gerais

Os resultados reportados por Purohit [48] e por Prasad [55] mostraram que a razão glicina/nitrato (G/N), correspondente a uma reação de combustão pobre em glicina (razão não estequiométrica), resulta em pós constituídos por cristalitos menores que àqueles obtidos quando a razão (G/N), correspondente a uma reação de combustão rica em glicina, é utilizada. Contudo, no presente estudo, optou-se pela utilização da razão estequiométrica, pois, como observado por Prasad, esta é a razão que resulta em pós com aglomerados menores, que favorecem a densificação durante o processo de sinterização.

Uma das dificuldades encontradas na utilização do método da combustão como rota de síntese, é a coleta do material após a queima. A produção de um grande volume de gases durante a reação, promove um espalhamento do material. O arranjo experimental utilizado permitiu um rendimento de aproximadamente 75%.

Durante a síntese de todas as composições, foi observada uma mudança na coloração das soluções aquosas, indo do laranja ao marrom escuro. Esta mudança foi seguida de um aumento da viscosidade, chegando a formação de um gel. Após a reação, foi observado que uma pequena parte do gel precursor não reagiu completamente durante a combustão, permanecendo colado nas paredes do cadinho. Isto deve-se provavelmente a diferenças de temperaturas entre o fundo do cadinho e suas paredes, sendo a temperatura, nas paredes do cadinho, insuficiente para iniciar a reação.

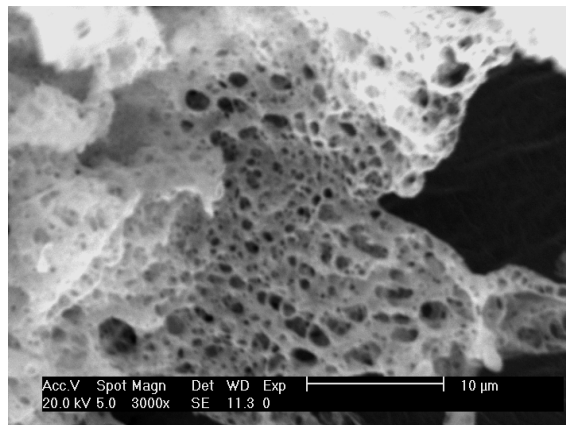
Os pós das distintas composições apresentaram cor amarela clara, sendo muito fino e

pouco aglomerado. Após a etapa de calcinação, a coloração de todas as soluções sólidas tornou-se ainda mais clara. Todas as amostras apresentaram aparência similar, sendo visualmente indistinguíveis entre si.

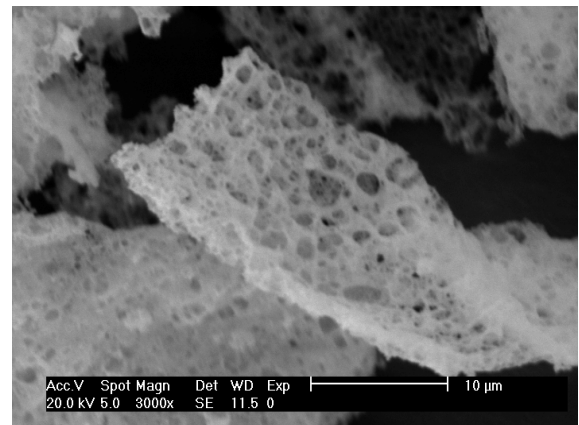
4.2 Caracterização dos pós

4.2.1 Análise da fase e da morfologia

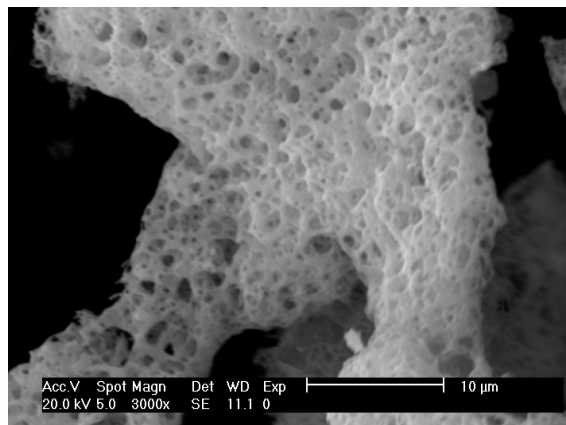
As análises da morfologia dos pós foram feitas através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 4.1 são apresentadas as micrografias dos pós não calcinados, com composições CeSmLa05, CeSmLa10, CeSmLa15 e CeSmLa20 nas quais é possível observar a estrutura porosa dos aglomerados. Esta porosidade, segundo Hwang [37], deve-se ao fluxo dos gases produzidos durante a combustão. Todas as composições apresentaram aglomerados com esta característica, não sendo possível, através das análises de microscopia, detectar diferenças no grau de porosidade em função da concentração dos diferentes dopantes.



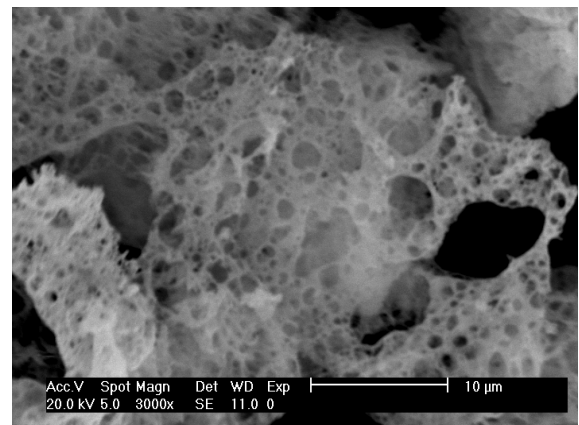
(a) CeSmLa05



(b) CeSmLa10



(c) CeSmLa15



(d) CeSmLa20

Figura 4.1: Micrografias com aumento de 3000x dos pós após a combustão das amostras (a) CeSmLa05, (b) CeSmLa10 e (c) CeSmLa15 e (d) CeSmLa20.

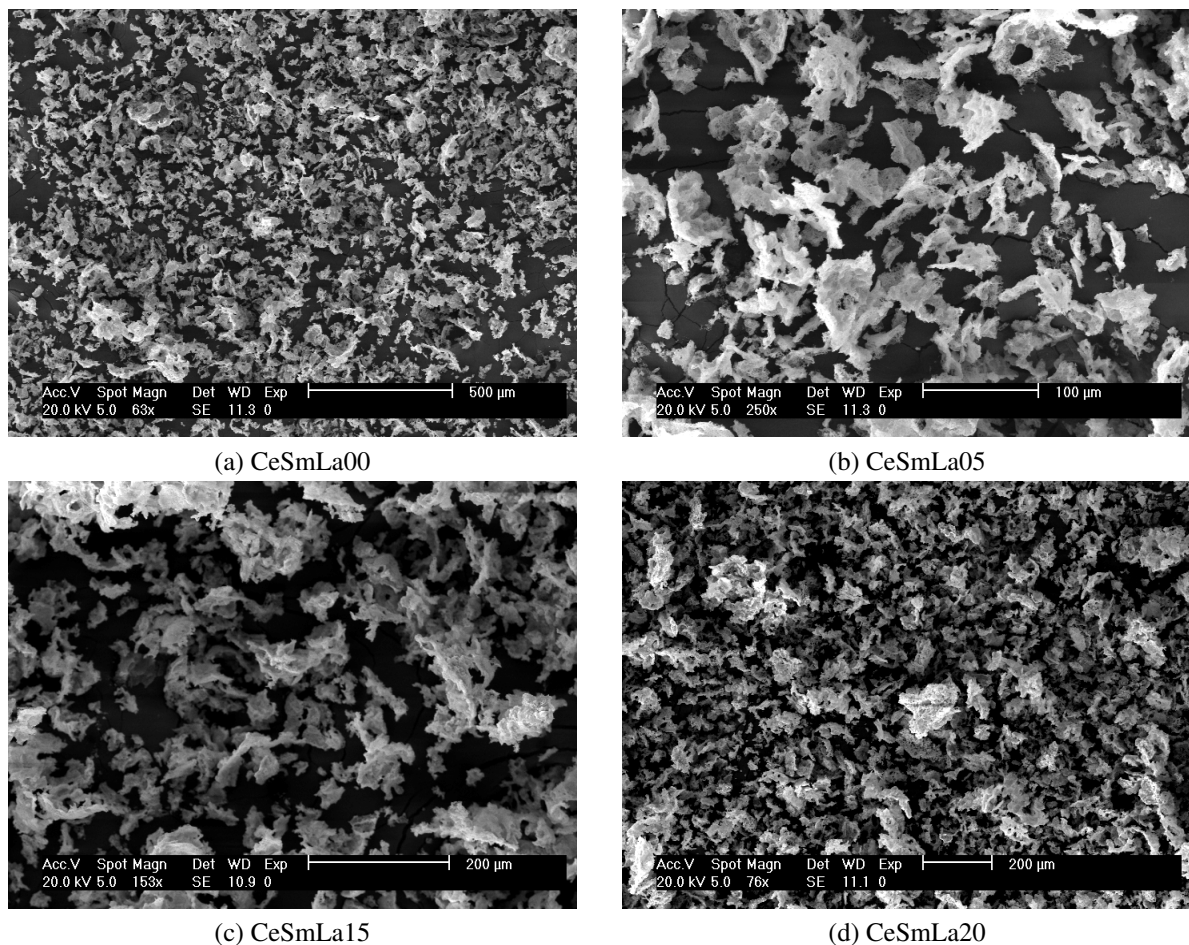


Figura 4.2: Micrografia com menor magnificação dos pós após a combustão das amostras (a) CeSmLa20, (b) CeSmLa15, (c) CeSmLa05 e (d) CeSmLa00.

A importância da análise da morfologia dos pós deve-se a influência que a forma e o tamanho dos aglomerados exercem na densificação dos corpos de prova sinterizados. Sabe-se, por exemplo, que pós constituídos de cristalitos nanométricos e com baixo nível de aglomeração, favorecem a densificação dos sinterizados [35, 55].

A partir das micrografias com menor magnificação, apresentadas na Figura 4.2, foi possível observar o tamanho, a forma e o estado de aglomeração das partículas. Uma estreita distribuição de tamanhos de aglomerados foi observado nos pós de todas as soluções sólidas. A estrutura porosa observada nos pós com todas as composições contribui para a sinterabilidade do material. Vale ressaltar que embora várias micrografias tenham sido feitas, a análise de microscopia eletrônica de varredura oferece apenas uma estimativa da forma e do tamanho dos aglomerados.

A fase cristalina dos pós não calcinados foi verificada por difração de raios-X. Os difratogramas de todos os materiais com as distintas composições são apresentados na Figura 4.3. As comparações entre o padrão ICDD (arquivo 00-034-0394) e os difratogramas obtidos, indi-

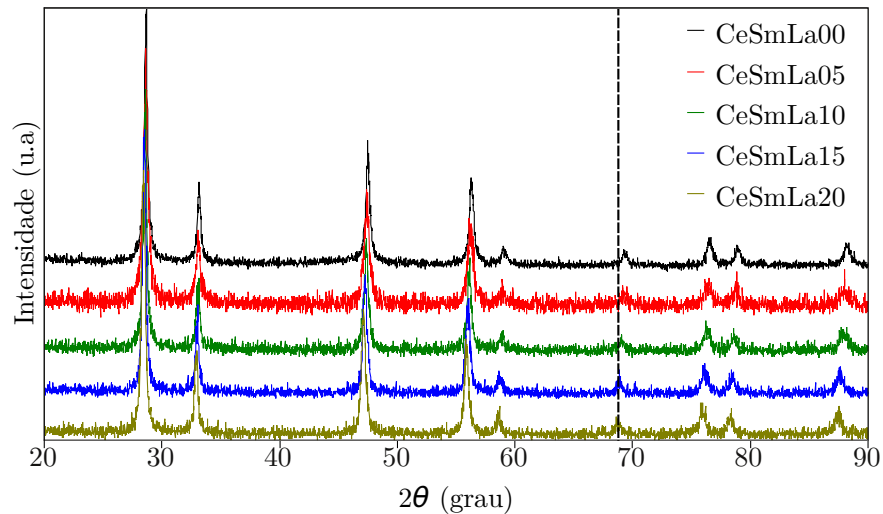


Figura 4.3: Difratoograma dos pós não calcinados de $Ce_{0.8}Sm_{0.2-x}La_xO_{1.9}$. A linha pontilhada evidencia o deslocamento dos picos.

caram que todas as amostras estudadas apresentaram estrutura cúbica do tipo fluorita, não sendo detectados picos de difração referentes ao óxido de samário ou ao óxido de lantânio. Os picos bem definidos, observados em todos os difratogramas, indicam que o método de combustão com glicina é capaz de fornecer pós com elevada cristalinidade, sem a necessidade de etapas de calcinação para consolidação da fase.

Em todos os difratogramas, os picos apresentaram um leve deslocamento angular em relação a posição dos picos de difração do óxido de cério puro. Este deslocamento ocorre devido às diferenças existentes entre o parâmetro de rede do óxido de cério puro e o parâmetro de rede das soluções sólidas de céria dopada. Na subseção 4.3.1 esta característica é abordada com mais detalhes.

Na Figura 4.4 são apresentados os difratogramas dos pós calcinados a 700°C por 2 horas. A comparação entre os difratogramas dos pós calcinados e não calcinados, indica que não houve aumento significativo dos cristalitos após a calcinação, pois os picos possuem larguras similares em ambos os casos. Esta observação é corroborada pelos valores do tamanho médio dos cristalitos, calculados pela equação de Scherrer, apresentados na Tabela 4.1

Considerando as limitações na precisão do método de análise, é possível afirmar que a pequena variação no tamanho médio dos cristalitos, após a etapa de calcinação, é um indicativo de que a temperatura atingida durante a combustão, no processo de síntese, foi superior a temperatura de calcinação, sendo suficiente para induzir uma pré sinterização parcial das partículas.

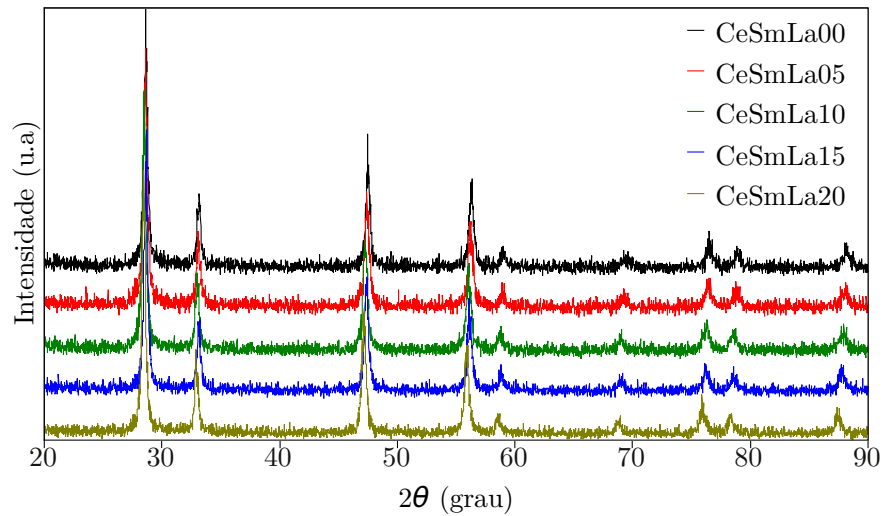


Figura 4.4: Difratoograma dos pós de $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}La_xO_{1,9}$, calcinados a 700 °C por 2 horas.

Tabela 4.1: Tamanho médio dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer.

Amostra	D_{drx} (nm) - não calcinados	D_{drx} (nm) - calcinados
$Ce_{0,8}Sm_{0,20}O_{1,9}$	45,3	45,3
$Ce_{0,8}Sm_{0,15}La_{0,5}O_{1,9}$	45,0	42,8
$Ce_{0,8}Sm_{0,10}La_{0,10}O_{1,9}$	45,3	41,8
$Ce_{0,8}Sm_{0,05}La_{0,15}O_{1,9}$	42,8	40,5
$Ce_{0,8}La_{0,20}O_{1,9}$	42,8	44,0

A média do tamanho dos cristalitos D_{drx} , de todas as composições, foi de 42,8 nm. Este valor é bem superior aos tipicamente reportados na literatura quando o método da combustão com glicina é utilizado como rota de síntese do CeO_2 . Como exemplo, podem ser citados os resultados encontrados por Purohit [48], Singh [53], Lenka [54] e Prasad [55], onde o tamanho médio dos cristalitos obtidos foram, respectivamente, de 15,0 nm, 13,0 nm, 16,1 nm e 17,0 nm. Em todos estes estudos, a proporção estequiométrica G/N foi utilizada. Sendo assim, o motivo para tal discrepância pode estar relacionado com a utilização no nitrato de cério amônio $((NH_4)_2Ce(NO_3)_6)$ como material de partida, já que em todos os trabalhos citados, o nitrato de cério hexahidratado $(Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ foi empregado como reagente precursor.

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados das análises da área superficial específica S_{BET} obtidos por adsorção gasosa de N_2 . Os valores encontrados sugerem que a substituição gradativa do Sm^{3+} por La^{3+} não exerce influência significativa na da área superficial específica do material. Tal comportamento já era esperado, pois as micrografias e as análises de difração de raios-X não indicaram mudanças na morfologia dos aglomerados nem no tamanho médio

dos cristalitos, em função da troca gradativa do dopante. Os tamanhos do diâmetro esférico equivalente D_{BET} , calculado através da equação 3.5, também são apresentados na Tabela 4.2, onde, para facilitar a comparação, os valores do tamanho médio dos cristalitos também estão apresentados. A consistência entre o tamanho médio dos cristalitos D_{drx} e o diâmetro esférico equivalente D_{BET} , sugerem que os pós são constituídos de cristalitos fracamente aglomerados.

Tabela 4.2: Área superficial específica dos pós calcinados, diâmetro esférico equivalente obtido por análises de BET e tamanho médio dos cristalitos.

Amostra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	D_{BET} (nm)	D_{drx} (nm)
$Ce_{0,8}Sm_{0,20}O_{1,9}$	16,3	51,4	45,3
$Ce_{0,8}Sm_{0,15}La_{0,5}O_{1,9}$	18,3	46,1	42,8
$Ce_{0,8}Sm_{0,10}La_{0,10}O_{1,9}$	19,2	44,3	41,8
$Ce_{0,8}Sm_{0,05}La_{0,15}O_{1,9}$	17,6	48,7	40,5
$Ce_{0,8}La_{0,20}O_{1,9}$	22,1	39,1	44,0

4.3 Caracterização das amostras sinterizadas

4.3.1 Análise da fase e da microestrutura

Para a avaliação da influência dos dopantes na microestrutura das amostras estudadas, pastilhas com 13 mm de diâmetro foram sinterizadas ao ar a 1500 °C por 5h. Os difratogramas de raios-X dos compactos sinterizados são apresentados na Figura 4.5.

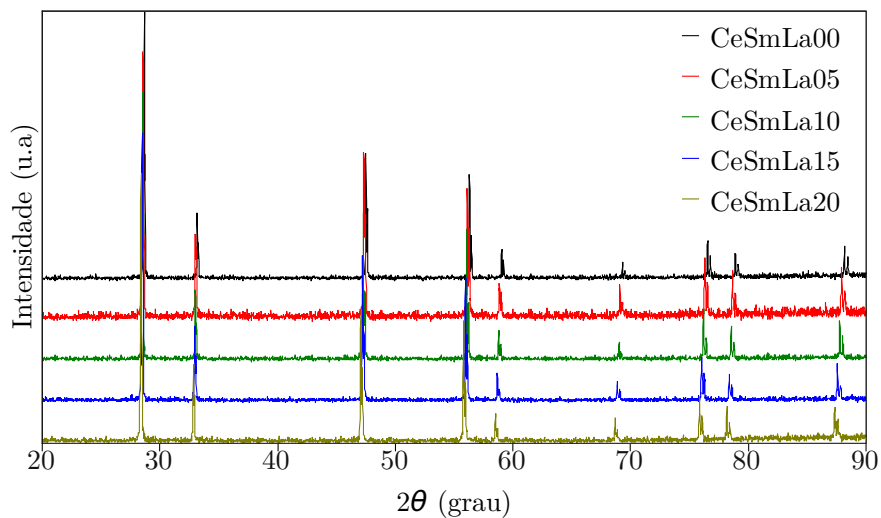


Figura 4.5: Difratograma das amostras de $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}La_xO_{1,9}$, sinterizadas a 1500 °C por 5h.

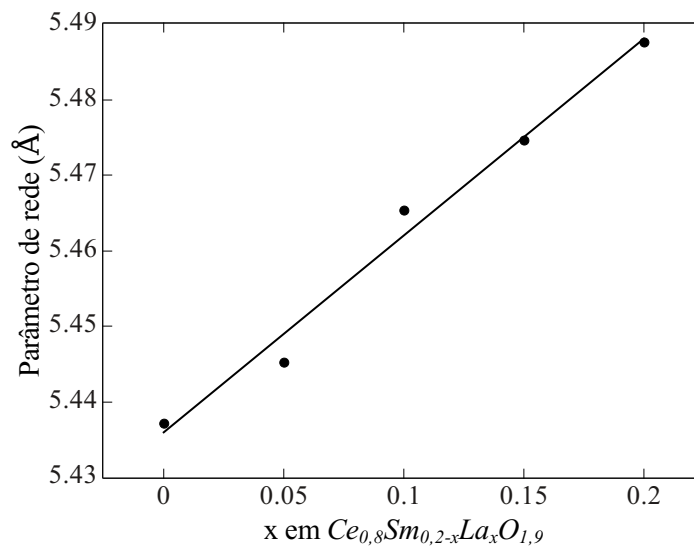


Figura 4.6: Dependência do parâmetro de rede em função da composição da céria dopada

O parâmetro de rede dos diferentes compostos foram determinados a partir dos difratogramas das amostras sinterizadas. O gráfico apresentado na Figura 4.6 mostra um aumento linear do parâmetro de rede em função da substituição do Sm^{3+} por La^{3+} . Este comportamento, conhecido como a lei de Vegard, deve-se à diferença entre os raios iônicos do cátions hospedeiro, no caso o Ce^{4+} ($R_{Ce} = 0,970 \text{ \AA}$ [8]), e os cátions substituintes Sm^{3+} ($R_{Sm} = 1,079 \text{ \AA}$ [8]) e La^{3+} ($R_{La} = 1,160 \text{ \AA}$ [8]). A variação linear do parâmetro de rede em função da mudança do tipo de dopante é um indicativo de que a solução sólida de céria dopada foi formada.

A superfície dos compactos sinterizados foram observadas ao microscópio eletrônico de varredura para determinação do tamanho médio dos grãos e para uma avaliação qualitativa do grau de porosidade dos corpos de prova. A Figura 4.7 apresenta as micrografias de todas as amostras estudadas, na qual é possível observar as diferenças entre tamanhos médios dos grãos nas distintas composições. A quantidade de poros na superfície das pastilhas também é diferente para as diferentes soluções sólidas. Os círculos com maior contraste facilitam a visualização de alguns desses poros. O valor do tamanho médio dos grãos G , juntamente com os dados de densidade teórica ρ_t e de densidade relativa ρ_r , das pastilhas são apresentados na Tabela 4.3.

Avaliando os resultados apresentados na Tabela 4.3, é possível observar que, aparentemente, não existe uma relação direta entre o teor de lantânio e o tamanho médio dos grão. Esta observação está em desacordo com os resultados reportados por Fu [59] (ver página 20), que obteve, para uma condição similar de sinterização ($1500 \text{ }^\circ\text{C}/5\text{h}$), um tamanho médio de grão G igual a $3,39 \mu\text{m}$ para a composição $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$, e $G = 6,51 \mu\text{m}$ para a composição $Ce_{0,8}La_{0,20}O_{2-\delta}$.

Uma possível explicação para este desacordo pode ser encontrada no trabalho de Tado-koro [60], que observou a influência do método de síntese no crescimento dos grãos em amostras de céria dopada com ítria. Segundo a autora, o método de síntese dos pós e, muito provavelmente, a pureza dos materiais de partida, influenciam o mecanismo de crescimento dos grãos. Esta interpretação pode explicar as diferenças observadas entre os tamanhos dos grãos, obtidos

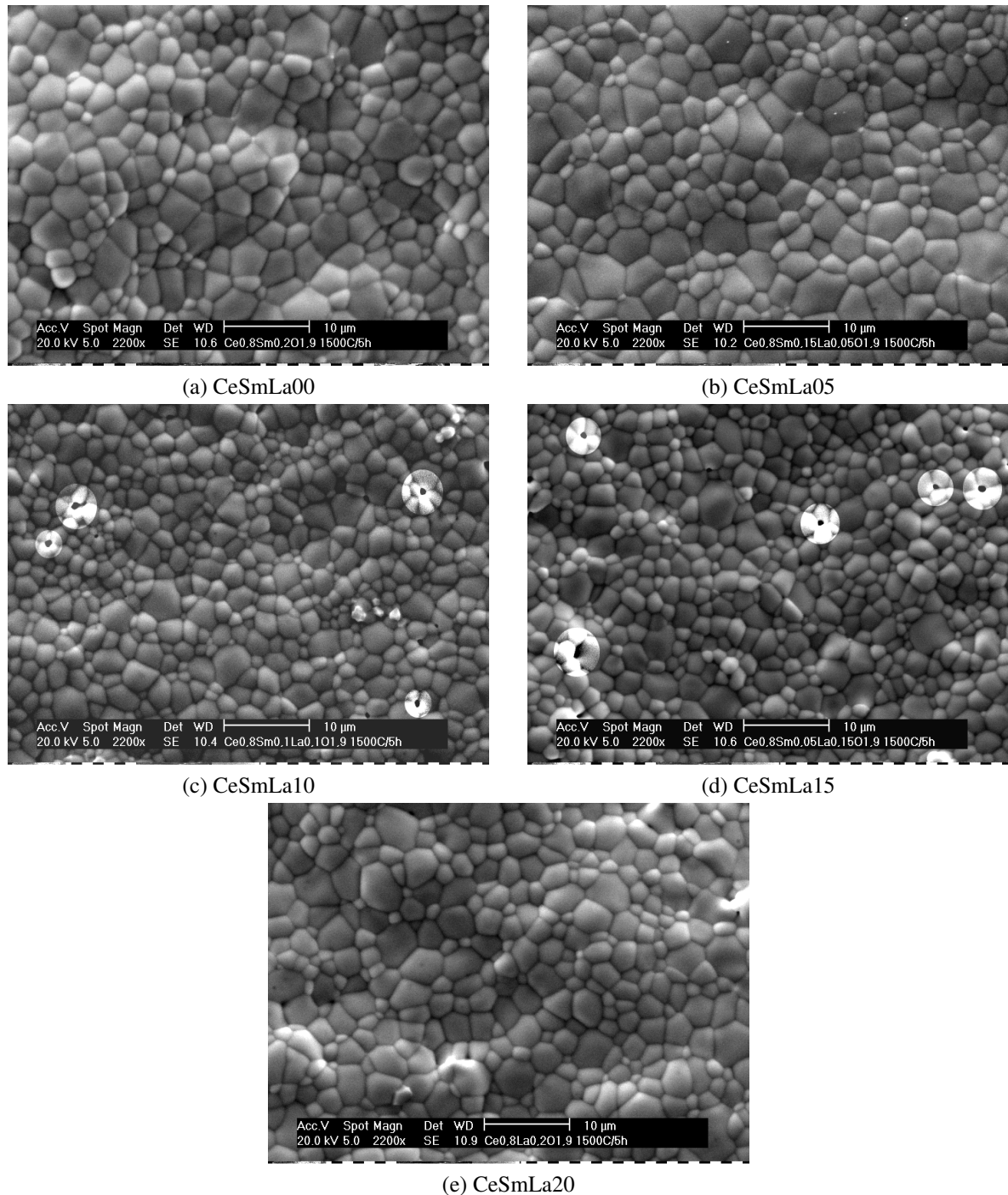


Figura 4.7: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras sinterizadas a 1500 °C por 5h. a) CeSmLa20, b) CeSmLa15, c) CeSmLa10, d) CeSmLa05, e) CeSmLa00.

Tabela 4.3: Tamanho médio dos grãos, densidade teórica e densidade relativa das composições sinterizadas.

Amostra	G (μm)	ρ_t (gcm^{-3})	ρ_r (%)
$\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,20}\text{O}_{1,9}$	3,76	7,13	98,1
$\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,15}\text{La}_{0,5}\text{O}_{1,9}$	3,70	7,07	97,2
$\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,10}\text{La}_{0,10}\text{O}_{1,9}$	3,05	6,98	94,3
$\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,05}\text{La}_{0,15}\text{O}_{1,9}$	2,84	6,93	91,4
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,20}\text{O}_{1,9}$	3,51	6,85	92,5

neste trabalho, e os tamanhos reportados por Fu [59], já que os métodos utilizados na síntese dos pós não foram os mesmos. Entretanto, os diferentes tamanhos de grão dos diferentes materiais, avaliados neste estudo, não poderiam ser interpretados como resultado da influência da rota de síntese, já que todas as composições foram sintetizadas pelo mesmo método. Neste caso, seriam necessários estudos mais detalhados para avaliar a influência dos dopantes no crescimento dos grãos, quando o método da combustão é a rota de síntese utilizada.

Os resultado das análises de densidade aparente indicam que as composições com grãos menores apresentam menor densificação. Esta constatação é corroborada pelas micrografias apresentadas na Figura 4.7, na qual podemos observar que as amostras com menores grãos são as que apresentam maior porosidade. Este comportamento é bastante razoável, visto que o crescimento dos grãos é um dos mecanismos de redução da porosidade e, conseqüentemente, de aumento da densidade dos materiais sinterizados.

4.3.2 Análise das propriedades elétricas

A avaliação das propriedades elétricas dos compactos foi realizada por espectroscopia de impedância, que permitiu a separação das contribuições do grão e do contorno de grão para a condutividade.

Como as medidas foram realizadas em atmosfera ambiente e a temperaturas relativamente baixas (180 °C - 500 °C), a condutividade foi considerada como sendo exclusivamente iônica. Todas as composições avaliadas apresentaram um aumento da condutividade com a elevação da temperatura de medida. Este comportamento é típico dos sólidos iônicos nos quais a mobilidade dos íons é termicamente ativada.

Na Figura 4.8 são apresentados os diagramas de impedância nos quais pode-se observar os semicírculos da região de altas frequências, referente a resistividade intragranular dos diferentes materiais. Também é possível observar o início de um grande semicírculo (no lado direito nos diagramas), relacionado ao bloqueio dos portadores na região intergranular.

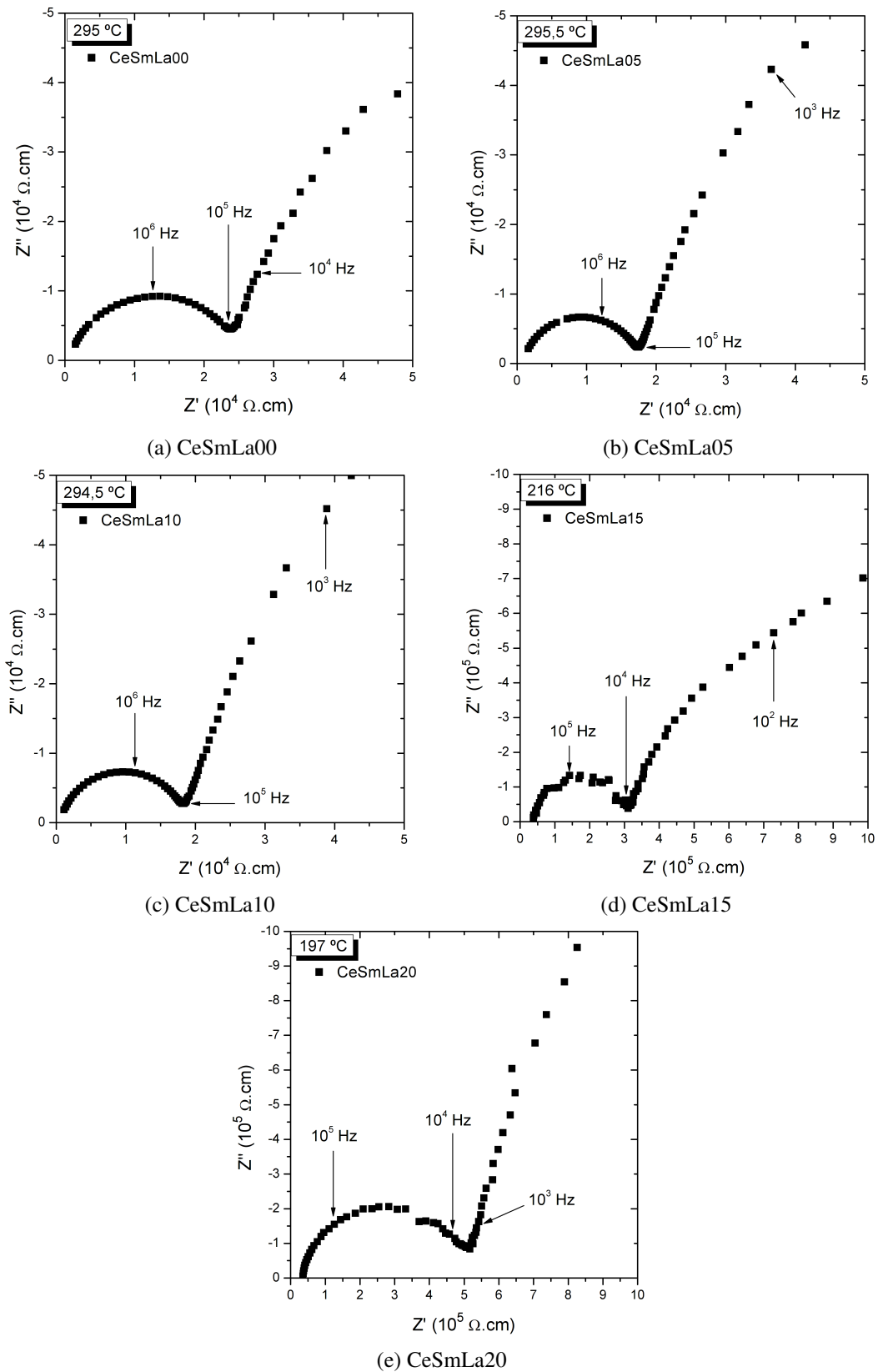


Figura 4.8: Diagrama de impedância, na representação de Nyquist, das composições de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2-x}\text{La}_x\text{O}_{1,9}$, sinterizadas a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5h.

Na faixa de temperatura analisada, os diagramas de impedância de todas as amostras apresentaram o diâmetro do semicírculo referente à resistividade do contorno de grão, maior que o diâmetro do semicírculo referente ao componente intragranular da condutividade. Este comportamento é característico dos eletrólitos à base de céria, indicando que nestes materiais, a condutividade total é determinada principalmente pelas características da região de contorno de grão. Na Figura 4.9 são apresentados os diagramas de impedância obtidos em uma maior temperatura de medida, que nos permite observar mais facilmente que, como dito, para todas as amostras, o semicírculo do componente intergranular da resistividade possui diâmetro maior que aquele referente ao componente intragranular. Nestes diagramas os semicírculos do componente intragranular aparecem distorcidos devido aos efeitos indutivos do aparelho e do arranjo experimental utilizado nas medidas.

As análises de impedância das composições CeSmLa00, CeSmLa05 e CeSmLa10 foram feitas em um arranjo experimental que permitiu a medição simultânea das três amostras, reduzindo a influência da diferença de temperatura no momento da medida e permitindo a comparação dos diagramas para a avaliação da influência dos dopantes. Na Figura 4.10 são apresentados os diagrama de impedância das composições CeSmLa00, CeSmLa05 e CeSmLa10, na qual são mostrados os semicírculos relacionados aos componentes intragranular e intergranular da resistividade. Nestes diagramas podemos observar uma redução do diâmetro do primeiro semicírculo em função da substituição parcial do samário por lantânio sugere que a dupla dopagem reduz o componente intragranular da resistividade. No entanto, o aumento do diâmetro do semicírculo relativo à resistividade intergranular, indica que a dupla dopagem com Sm^{3+} e La^{3+} provoca um aumento da resistividade dos contornos de grão. Este comportamento está em acordo com as observações reportadas por Dudek *et al.* [44] e Zajac *et al.* [56], em seus estudos sobre a influência da dupla dopagem nas propriedades elétricas dos eletrólitos à base de céria.

Considerando a hipótese de que a substituições do Sm^{3+} por La^{3+} reduz a resistividade do grão e aumenta a resistividade do contorno de grão, seria então razoável esperar que, neste caso, a resistividade do grão da composição CeSmLa10, fosse menor que a respectiva resistividade das composições CeSmLa05 e CeSmLa00. No caso da resistividade dos contornos de grão, poderíamos esperar que a maior resistividade seria obtida da composição CeSmLa10, enquanto a menor seria obtida da composição CeSmLa00. No entanto, o diagrama (a) da Figura 4.10 mostra que a resistividade intragranular da composição CeSmLa05 é ligeiramente menor que a resistividade intragranular da composição CeSmLa10. Para verificar se este comportamento é consequência das diferentes densidades dos compactos, os diagramas foram normalizados segundo a densidade de cada pastilha.

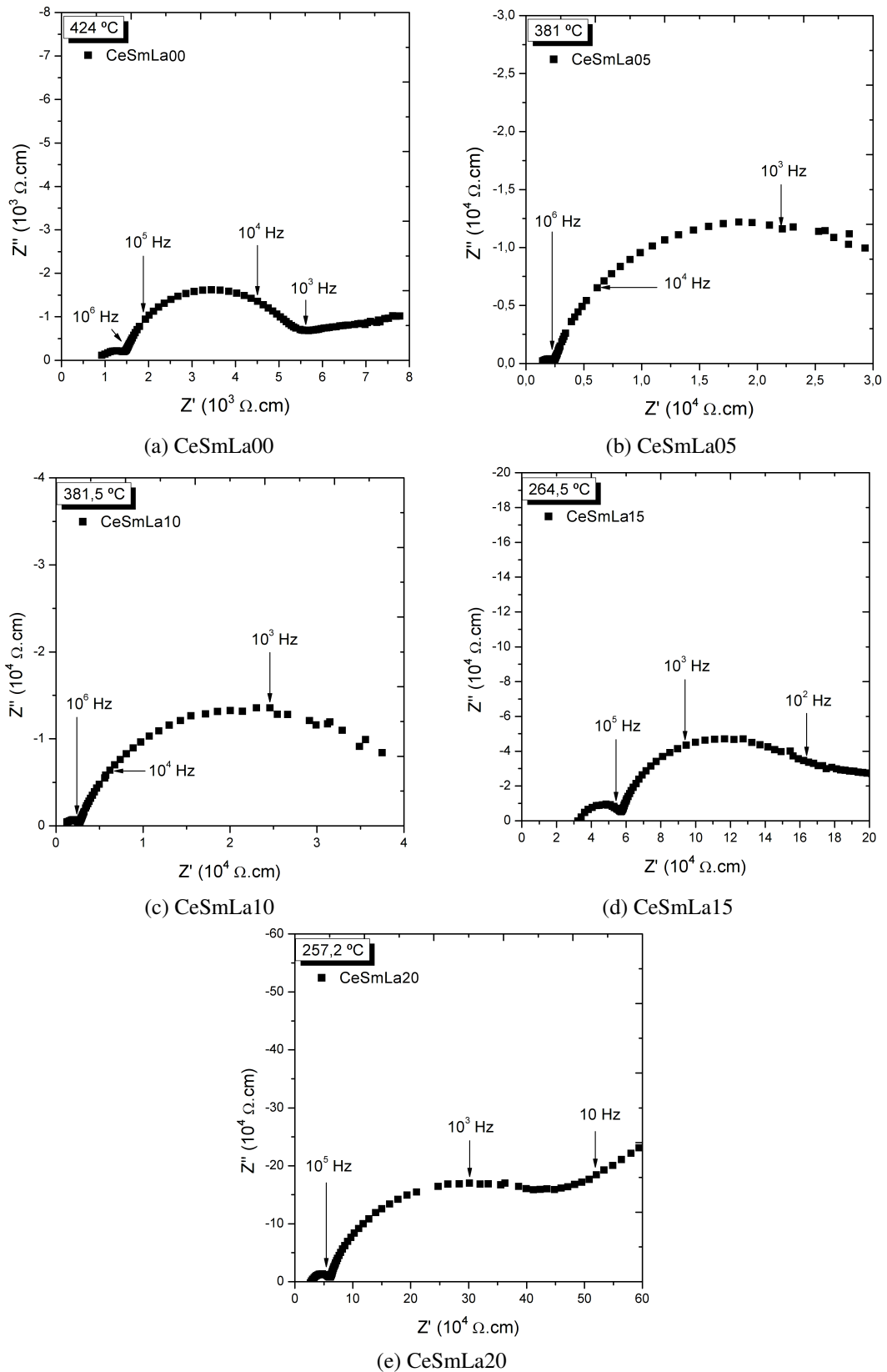


Figura 4.9: Diagrama de impedância, na representação de Nyquist, das composições de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2-x}\text{La}_x\text{O}_{1,9}$, sinterizadas a 1500 °C por 5h.

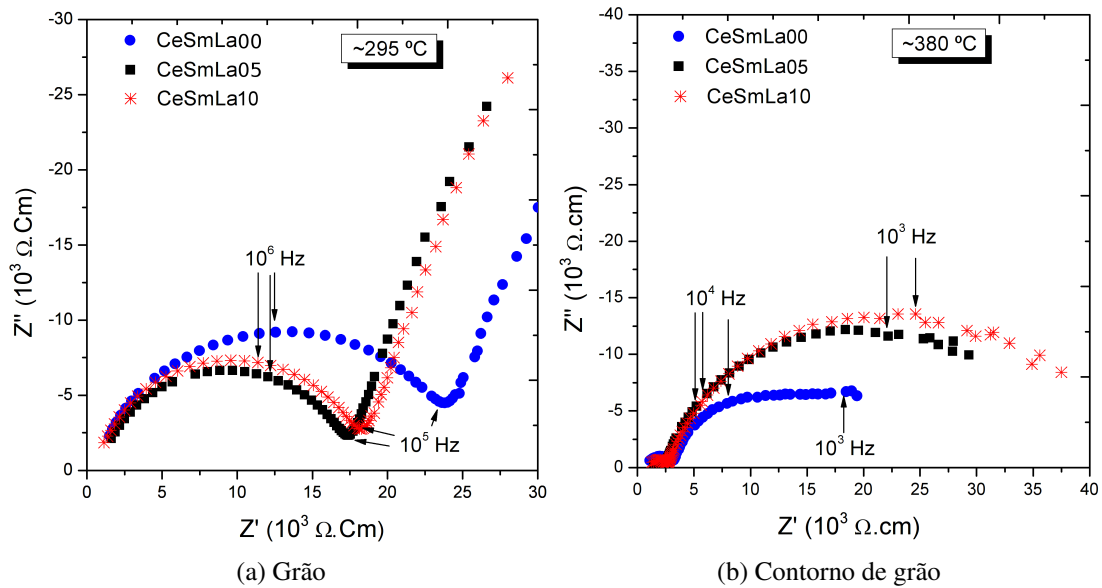


Figura 4.10: Semicírculos referentes ao componente (a) intragranular e (b) intergranular da resistividade das composições CeSmLa00, CeSmLa05 e CeSmLa10.

Como dito anteriormente, a porosidade exerce influência direta na condutividade dos eletrólitos policristalinos. Neste sentido, a fim de minimizar sua influência, os diagramas de impedância apresentados na Figura 4.10 foram normalizados segundo o fator de correção relativo a densidade de cada corpo de prova. Esta correção consiste em multiplicar as coordenadas de cada ponto do diagrama pela razão entre a densidade aparente e a densidade teórica (ρ_a/ρ_t) de cada compacto. Os diagramas normalizados estão apresentados na Figura 4.11.

Podemos observar no diagrama (a) da Figura 4.11, que mesmo com o ajuste segundo a densidade, a composição CeSmLa05 ainda apresentou resistividade intragranular ligeiramente menor que a resistividade intragranular da composição CeSmLa10, embora a diferença entre estas resistividades tenha diminuído. O ajuste pela densidade também diminui as diferenças entre as resistividades dos contornos de grão. Esta observação sugere que as diferenças obtidas na resistividade intragranular das distintas composições, não são consequências apenas das diferentes densidades das amostras, mas também consequências das alterações na rede cristalina, induzidas pela substituição parcial do Sm^{3+} pelo La^{3+} . Entretanto, é importante destacar que as diferenças entre os tamanhos médios dos grãos das distintas composições também exercem influência significativa sobre as características elétricas dos eletrólitos à base de céria. Porém, no presente estudo, as correções segundo a densidade de contornos de grão não foram realizadas.

Na Figura 4.12 são apresentados os gráficos do tipo Arrhenius das condutividades do grão, do contorno de grão e da condutividade total. Podemos observar, no gráfico (a), que a condutividade do interior do grão é maior para as composições contendo as maiores concentrações

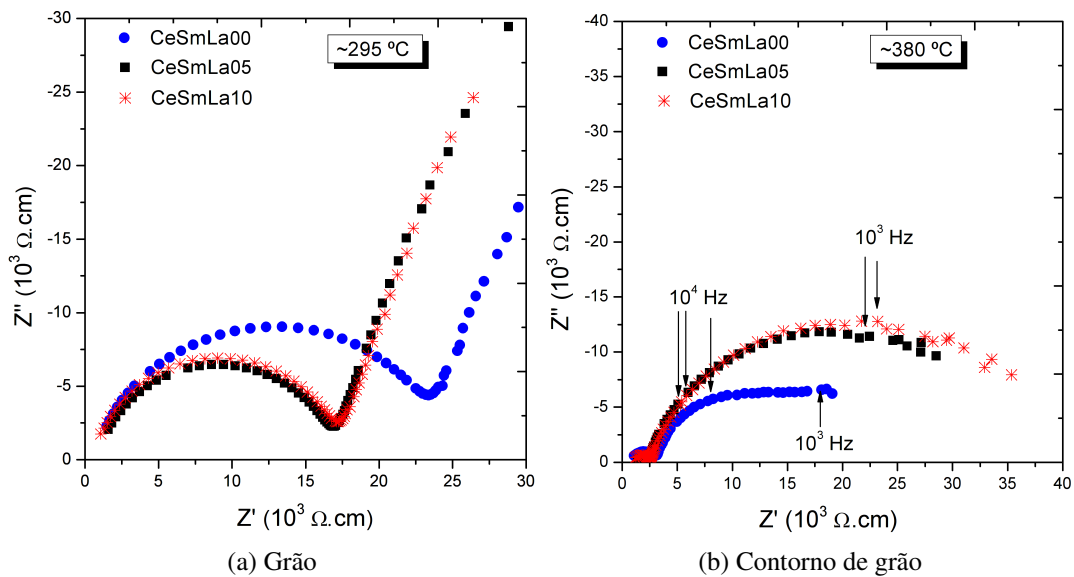


Figura 4.11: Semicírculos referentes ao componente (a) intragranular e (b) intergranular da resistividade, normalizados segundo a densidade de cada compato

de lantânio, indicando que a substituição do Sm^{3+} por La^{3+} reduz o componente intragranular da resistividade. Por outro lado, exceto para a composição CeSmLa15, a adição do lantânio diminuiu a condutividade intergranular das composições, aumentando o componente intergranular da resistividade.

Na Tabela 4.4 são apresentados os valores de energia de ativação obtidos a partir do ajuste linear dos pontos dos gráficos de Arrhenius. Embora os valores das energias de ativação, obtidos neste estudo, estejam em acordo com os valores tipicamente reportados na literatura para estas composições, os resultados obtidos não permitiram uma correlação direta entre o teor dos dopantes as energias de ativação de cada processo. As possíveis razões para este fato devem estar relacionadas às diferentes microestruturas dos materiais. Neste caso, como já dito, seriam necessários estudos mais aprofundados sobre a microestrutura de cada composição, visando a detecção de fases segregadas ou acúmulo de impurezas nas regiões de contorno de grão. Além disso, seriam necessárias análises de EDS¹ para a verificação da formação da região de cargas espaciais na borda de grão, visto que as amostras foram sinterizadas a uma temperatura elevada (1500 °C) por um tempo relativamente longo (5 horas), podendo ter sido suficiente para o desenvolvimento desta região.

¹EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy* - Espectroscopia por energia dispersiva.

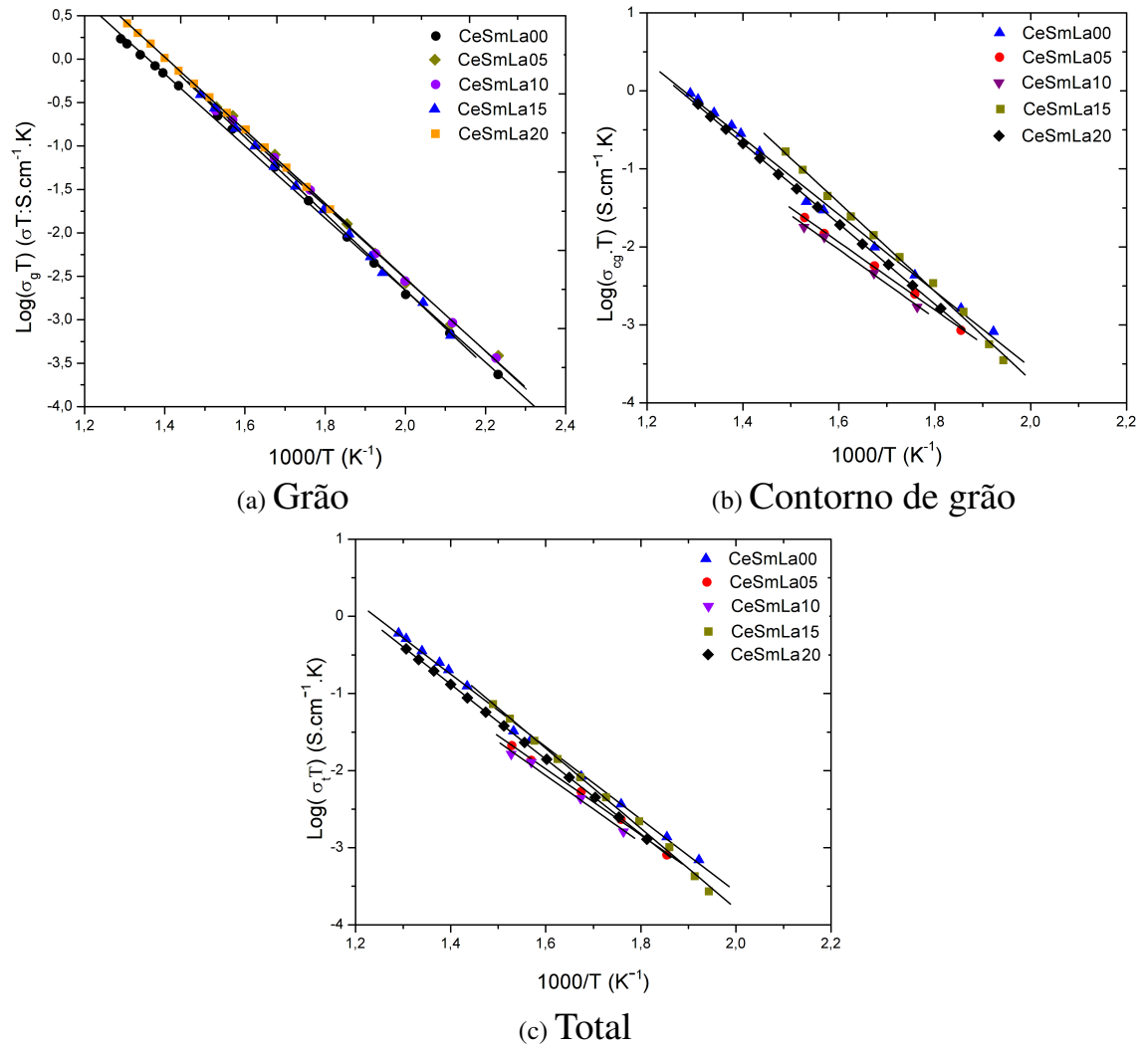


Figura 4.12: Gráficos de Arrhenius da condutividade do grão (a), dos contornos de grão (b) e da condutividade total (c) de todas as composições estudadas.

Tabela 4.4: Energias de ativação de todas as composições estudadas.

Amostra	E_g (eV)	E_{cg} (eV)	E_t (eV)
$Ce_{0,8}Sm_{0,20}O_{1,9}$	0,82	0,97	0,93
$Ce_{0,8}Sm_{0,15}La_{0,5}O_{1,9}$	0,84	0,86	0,85
$Ce_{0,8}Sm_{0,10}La_{0,10}O_{1,9}$	0,82	0,87	0,86
$Ce_{0,8}Sm_{0,05}La_{0,15}O_{1,9}$	0,87	1,12	1,03
$Ce_{0,8}La_{0,20}O_{1,9}$	0,83	1,02	0,96

5 Conclusões

O método de síntese por combustão com glicina mostrou-se adequado na síntese dos pós de céria duplamente dopada com composição $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}La_xO_{1,9}$. Possibilitando a obtenção de pós nanoparticulados, constituídos por cristalitos fracamente aglomerados, menores que 50 nm. Os difratogramas de raios-X indicaram que os pós obtidos apresentaram elevada cristalinidade, sem a necessidade de etapas de calcinação para consolidação da fase. Além disso, os resultados das análises do tamanho médio dos cristalitos e da área superficial específica sugerem que o tipo de dopante não exerce influência definitiva sobre estas características.

As análises das amostras sinterizadas indicaram que a substituição gradativa do samário por lantânio dificulta a densificação dos compactos, resultando em pastilhas com maior grau de porosidade. No entanto todas as amostras sinterizadas apresentaram densidades acima de 90% da densidade teórica após sinterização a 1500 °C por 5 horas. As análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que nas composições contendo os dois dopantes, o aumento do teor de La^{3+} induziu a redução do tamanho médio dos grãos. Também foi observado que as amostras com os menores tamanhos médios de grão são as que apresentaram as menores densidades relativas.

A caracterização elétrica dos compactos mostrou que, no intervalo de temperatura avaliado, as amostras contendo La^{3+} e Sm^{3+} apresentam menor resistividade intragranular que aquelas dopadas apenas com Sm^{3+} . No entanto, a adição de La^{3+} induz um aumento na resistividade intergranular das amostras. As curvas de Arrhenius obtidas a partir dos resultados de condutividade permitiram o cálculo das energias de ativação E_g , E_{cg} e E_t de cada composição. Os valores das energias de ativação das composições avaliadas neste estudo, embora sejam similares aos valores tipicamente reportados na literatura para estes materiais, não indicam uma relação direta entre as energias de ativação e o teor dos diferentes dopantes.

Referências Bibliográficas

- [1] DE, D. Z. et al. **Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos.** *Química Nova*, scielo, v. 30, p. 1339–1346, 10 2007.
- [2] HAILE, S. M. **Fuel cell materials and components.** *Acta Materialia*, v. 51, n. 19, p. 5981–6000, 2003.
- [3] KILBOURN, B. **Cerium, a guide to its role in chemical technology.** *Molycorp*, n. 92-93444, 1992.
- [4] ADACHI, G. ya; IMANAKA, N. **The binary rare earth oxides.** *Chem. Rev.*, v. 98, p. 1479–1514, 1998.
- [5] MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A. **Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria.** *Solid State Ionics*, v. 129, p. 63–94, 2000.
- [6] TROVARELLI, A. *Catalysis by Ceria and Related Materials.* [S.l.]: Imperial College Press, 2000. (Catalytic Science Series, v. 2).
- [7] ICDD – International Committee for Diffraction Data. [S.l.].
- [8] SHANNON, R. D. *Acta Cryst.*, A32, p. 751, 1976.
- [9] KRÖGER, F. A.; VIN, H. J. *Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids.* New York: Academic Press Inc, 1956.
- [10] ETSSELL, T. H.; FLENGAS, S. N. **The electrical properties of solid oxide electrolytes.** *Chemical Reviews*, v. 70, n. 3, p. 339–376, 1970.
- [11] CROCHEMORE, G. B.; ANTUNES, F. C.; SOUZA, D. P. F. **Propriedades elétricas e microestrutura de céria dopada com $\text{gd}+3$ e $\text{y}+3$ para aplicação como eletrólitos em pilhas a combustível.** *Revista Matéria*, v. 13, n. 3, p. 495–511, 2008.
- [12] NAIK, I. I.; TIEN, T. Y. **Small-polaron mobility in nonstoichiometric cerium dioxide.** *J. Phys. Chem. Solids*, v. 39, p. 311–315, 1978.
- [13] MOGENSEN, M. et al. *J. Electrochem. Soc.*, v. 141, p. 2122, 1994.
- [14] DALSLLET, B. et al. **Assessment of doped ceria as electrolyte.** *J. Solid State Electrochem.*, v. 10, p. 547–561, 2006.
- [15] FERGUS, J. W. **Electrolytes for solid oxide fuel cells.** *JOURNAL OF POWER SOURCES*, 162, n. 1, p. 30–40, NOV 8 2006.
- [16] ZHOU, Y.; RAHAMANZ, M. N. **Effect of redox reaction on the sintering behavior of cerium oxide.** *Acta mater*, v. 45, n. 9, p. 3635–3663, 1997.

- [17] MUCCILLO, E. N. S. **Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão.** *Cerâmica*, v. 54, p. 129–144, 2008.
- [18] PEREZ-COLL, D.; SANCHEZ-LOPEZ, E.; MATHER, G. C. **Influence of porosity on the bulk and grain-boundary electrical properties of Gd-doped ceria.** *SOLID STATE IONICS*, 181, n. 21-22, p. 1033–1042, JUL 26 2010.
- [19] LEE, J.-H. **Highly resistive intergranular phases in solid electrolytes: an overview.** *MONATSHEFTE FUR CHEMIE*, 140, n. 9, Sp. Iss. SI, p. 1081–1094, SEP 2009.
- [20] SHA, X. et al. **Influence of the sintering temperature on electrical property of the Ce_{0.8}Sm_{0.1}Y_{0.1}O_{1.9} electrolyte.** *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 433, n. 1-2, p. 274–278, MAY 16 2007.
- [21] TSCHÖPE, A.; SOMMER, E.; BIRRINGER, R. **Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide i. experiments.** *Solid State Ionics*, v. 139, p. 255–265, 2001.
- [22] CHRISTIE, G.; BERKEL, F. van. **Microstructure - ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes.** *Solid State Ionics*, v. 83, p. 17–27, 1996.
- [23] TIAN, C.; CHAN, S.-W. **Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic ceo₂ doped with y₂o₃.** *Solid State Ionics*, v. 134, p. 89–102, 2000.
- [24] YAN, D. et al. **Electrical properties of grain boundaries and size effects in samarium-doped ceria.** *JOURNAL OF POWER SOURCES*, 195, n. 19, p. 6486–6490, OCT 1 2010.
- [25] DING, D. et al. **Electrical properties of samaria-doped ceria electrolytes from highly active powders.** *ELECTROCHIMICA ACTA*, 55, n. 15, p. 4529–4535, JUN 1 2010.
- [26] PEREZ-COLL, D. et al. **Grain boundary conductivity of Ce(0.8)Ln(0.2)O(2-delta) ceramics (Ln = Y, La, Gd, Sm) with and without Co-doping.** *ELECTROCHIMICA ACTA*, 51, n. 28, p. 6463–6469, SEP 15 2006.
- [27] CROCHEMORE, G.; SOUZA, D. **Eletrólitos de céria dopada com gd₂o₃ para pilhas a combustível de óxido sólido.** *Revista Matéria*, v. 14, n. 3, p. 1076 – 1087, 2009.
- [28] L.KANG, S.-J. *Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure*. [S.l.]: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [29] SKINNER, S. J.; KILNER, J. A. **Oxygen ion conductors.** *Materials Today*, v. 6, n. 3, p. 30–37, 2003.
- [30] MALAVASI, L.; FISHER, C. A. J.; ISLAM, M. S. **Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features.** *CHEMICAL SOCIETY REVIEWS*, 39, n. 11, p. 4370–4387, 2010.
- [31] INABA, H.; TAGAWA, H. **Ceria-based solid electrolytes.** *Solid State Ionics*, v. 83, p. 1–16, 1996.
- [32] YAHIRO, H. et al. **Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure.** *Journal of Applied Electrochemistry*, Springer Netherlands, v. 18, p. 527–531, 1988.

- [33] EGUCHI, K. et al. **Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells.** *Solid State Ionics*, v. 52, n. 1-3, p. 165–172, 1992.
- [34] KILNER, J. **Fast anion transport in solids.** *Solid State Ionics*, v. 8, n. 3, p. 201–207, 1983.
- [35] ESPOSITO, V.; TRAVERSA, E. **Design of electroceramics for solid oxides fuel cell applications: Playing with ceria.** *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 91, n. 4, p. 1037–1051, 2008.
- [36] SOUZA, E. C. C. de. *Relação microestrutura propriedades do eletrólito sólido $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x}$ preparado a partir de nanopartículas.* Tese (Doutorado) — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/USP, 2008.
- [37] HWANG, C.-C. et al. **Combustion synthesis of nanocrystalline ceria (CeO₂) powders by a dry route.** *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B-SOLID STATE MATERIALS FOR ADVANCED TECHNOLOGY*, 132, n. 3, p. 229–238, AUG 15 2006.
- [38] BOSKOVIC, S. B. et al. **Doped and Co-doped CeO₂: Preparation and properties.** *CERAMICS INTERNATIONAL*, 34, n. 8, p. 2001–2006, DEC 2008.
- [39] SOUZA, E. C. C.; MUCCILLO, E. N. S. **Effect of solvent on physical properties of samaria-doped ceria prepared by homogeneous precipitation.** *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 473, n. 1-2, p. 560–566, APR 3 2009.
- [40] CHINARRO, E.; JURADO, J. R.; COLOMER, M. T. **Synthesis of ceria-based electrolyte nanometric powders by urea-combustion technique.** *JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY*, 27, n. 13-15, p. 3619–3623, 2007.
- [41] MOURE, A.; TARTAJ, J.; MOURE, C. **Synthesis and Low-Temperature Sintering of Gd-doped CeO₂ Ceramic Materials Obtained by a Coprecipitation Process.** *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY*, 92, n. 10, p. 2197–2203, OCT 2009.
- [42] MORI, T.; YAMAMURA, H. **Preparation of an alkali-element or alkali-earth-element-doped ceo₂-sm₂o₃ system and its operation properties as the electrolyte in planar solid oxide fuel cells.** *Journal of Materials Synthesis and Processing*, v. 6, n. 3, p. 175–179, 1998.
- [43] MORI, T. et al. **Oxide ionic conductivity and microstructures of Sm- or La-doped CeO₂-based systems.** *SOLID STATE IONICS*, 154, n. Part B Sp. Iss. SI, p. 461–466, DEC 2002.
- [44] DUDEK, M. et al. **Electrical and mechanical properties of CeO₂-based electrolytes in the CeO₂-Sm₂O₃-M₂O₃ (M=La,Y) system.** *SOLID STATE IONICS*, 179, n. 1-6, p. 164–167, MAR 31 2008.
- [45] SHA, X. et al. **Preparation and properties of rare earth co-doped Ce_{0.8}Sm_{0.2-x}Y_xO_{1.9} electrolyte materials for SOFC.** *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 424, n. 1-2, p. 315–321, NOV 9 2006.
- [46] SHA, X. et al. **Study on La and Y co-doped ceria-based electrolyte materials.** *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 428, n. 1-2, p. 59–64, JAN 31 2007.

- [47] RAJENDRAN, M.; MALLICK, K. K.; BHATTACHARYA, A. K. **Combustion synthesis, powder characteristics and crystal structure of phases in ce-pr-o system.** *Journal of Materials Science*, Springer Netherlands, v. 33, p. 5001–5006, 1998.
- [48] PUROHIT, R. et al. **Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion.** *MATERIALS RESEARCH BULLETIN*, 36, n. 15, p. 2711–2721, DEC 1 2001.
- [49] LI, B. et al. **Electrical properties of ceria co-doped with sm³⁺ and nd³⁺.** *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 969–976, 2010.
- [50] JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, V. R. P. **A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures.** *Combustion and Flame*, v. 40, p. 71–79, 1981.
- [51] SEKAR, M.; MANOHARAN, S.; PATIL, K. **Combustion synthesis of fine-particle ceria.** *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, v. 9, n. 10, p. 1205–1206, 1990.
- [52] KC, P. **Advanced ceramics - combustion synthesis and properties.** *BULLETIN OF MATERIALS SCIENCE*, v. 16, n. 6, p. 533–541, 1993.
- [53] SINGH, K.; ACHARYA, S. A.; BHOGA, S. S. **Glycine-nitrates combustion synthesis and properties of nano-sized Ce_{1-x}Gd_xO_{2-delta} solid solution for solid oxide fuel cell viewpoint.** *INDIAN JOURNAL OF ENGINEERING AND MATERIALS SCIENCES*, 13, n. 6, p. 525–530, DEC 2006.
- [54] LENKA, R. K. et al. **Combustion synthesis of gadolinia-doped ceria using glycine and urea fuels.** *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 466, n. 1-2, p. 326–329, OCT 20 2008.
- [55] PRASAD, D. H. et al. **A significant enhancement in sintering activity of nanocrystalline Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} powder synthesized by a glycine-nitrate-process.** *JOURNAL OF CERAMIC PROCESSING RESEARCH*, 11, n. 2, p. 176–183, APR 2010.
- [56] ZAJAC, W.; MOLENDAS, J. **Electrical conductivity of doubly doped ceria.** *SOLID STATE IONICS*, 179, n. 1-6, p. 154–158, MAR 31 2008.
- [57] ANDERSSON, D. A. et al. **Optimization of ionic conductivity in doped ceria.** *PNAS*, v. 103, n. 10, p. 3518–3521, 2006.
- [58] OMAR, S.; WACHSMAN, E. D.; NINO, J. C. **Higher conductivity Sm³⁺ and Nd³⁺ co-doped ceria-based electrolyte materials (vol 178, pg 1890, 2008).** *SOLID STATE IONICS*, 179, n. 33-34, p. 1951, OCT 15 2008.
- [59] FU, Y.-P.; CHEN, S.-H.; HUANG, J.-J. **Preparation and characterization of Ce_{0.8}M_{0.2}O_{2-delta} (M = Y, Gd, Sm, Nd, La) solid electrolyte materials for solid oxide fuel cells.** *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*, 35, n. 2, p. 745–752, JAN 2010.
- [60] TADOKORO, S. K. *Obtenção e caracterização de cerâmicas de céria com dupla dopagem.* Tese (Doutorado) — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/USP, 2004.

- [61] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Second edition. Hoboken, New Jersey - USA: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [62] BAUERLE, J. E. **Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method**. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 30, p. 2657 – 2670, 1969.
- [63] LAI, W. *Impedance Spectroscopy as a Tool for the Electrochemical Study of Mixed Conducting Ceria*. Tese (Doutorado) — California Institute of Technology, Pasadena, California, november 2006.
- [64] MACDONALD, D. **Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy**. *ELECTROCHIMICA ACTA*, PERGAMON-ELSEVIER SCIENCE LTD, THE BOULEVARD, LANGFORD LANE, KIDLINGTON, OXFORD OX5 1GB, ENGLAND, 51, n. 8-9, p. 1376–1388, JAN 20 2006.

APÊNDICE A – Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é um método relativamente novo de caracterização das propriedades elétricas de sólidos e líquidos. Mais de 15000 artigos relatando a utilização desta técnica aparecem na base de dados do *Institute of Scientific Information (ISI)* no período entre 2000 e 2010 (Figura A.1). Destes, aproximadamente 45% concentra-se na área de ciência dos materiais.

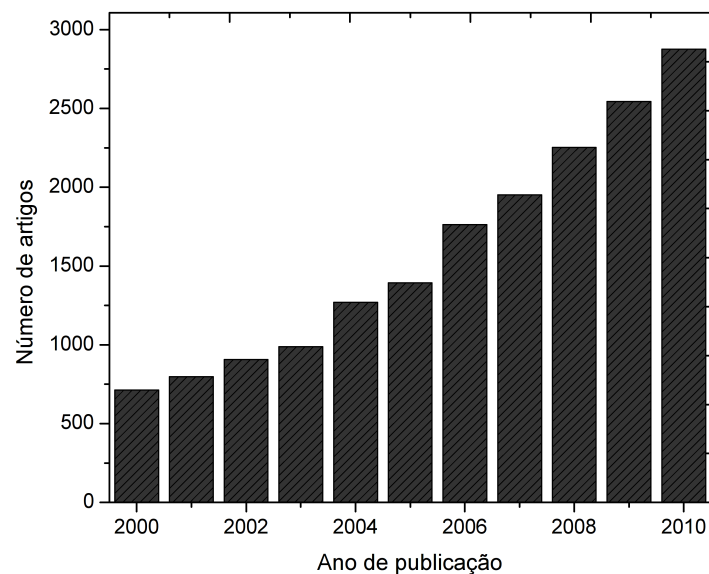


Figura A.1: Número de artigos publicados anualmente com as palavras *impedance spectroscopy* no título, no resumo ou dentre as palavras-chave.

O conceito de impedância elétrica (aqui chamada simplesmente de impedância) foi primeiramente introduzido por Oliver Heaviside, por volta de 1880, sendo posteriormente desenvolvido em termos de diagrama de vetores em notação complexa por A. E. Kennelly e especialmente por C. P. Steinmetz [61]. A impedância é um conceito mais geral que a resistência pois descreve não apenas a relação entre as amplitudes dos sinais de tensão e corrente, mas também a diferença de fase entre estes sinais.

A impedância pode ser definida matematicamente como a razão entre as transformadas de Fourier da tensão e da corrente:

$$Z(i\omega) = \frac{V(i\omega)}{I(i\omega)} \quad (\text{A.1})$$

Onde $Z(i\omega)$ é a impedância, ω é frequência do sinal de entrada e $V(i\omega)$ e $I(i\omega)$ são, respectivamente, as transformadas de Fourier da tensão e da corrente. No plano complexo, a impedância pode ser escrita como:

$$Z(i\omega) = Z'_{re}(i\omega) + iZ''_{im}(i\omega) \quad (\text{A.2})$$

A diferença de fase θ entre os sinais de entrada e saída pode ser obtido através da seguinte relação:

$$\theta = \arctg \left(\frac{Z''(i\omega)}{Z'(i\omega)} \right) \quad (\text{A.3})$$

Quando utilizada na investigação de eletrólitos sólidos, o espectro de impedância geralmente contém características que podem ser diretamente relacionadas a microestrutura destes materiais. A utilização desta técnica no estudo das propriedades elétricas dos eletrólitos sólidos, foi relatada pela primeira vez em 1969, por Bauerle [62], em seus estudos sobre a condutividade iônica da zircônia estabilizada com ítria. Neste trabalho, o autor demonstrou a relação entre os semicírculos do espectro de admitância e as resistências do grão, do contorno de grão e da reação na interface eletrodo-eletrólito. Desde então, muitos autores utilizam a mesma interpretação de Bauerle no estudo das propriedades elétricas de vários tipos de eletrólitos policristalinos.

A espectroscopia de impedância consiste na aplicação de um pequeno sinal com amplitude senoidal, em um sistema em equilíbrio, e a medida da resposta a este sinal. Geralmente este processo é realizado em uma ampla faixa de frequência. No estudo de eletrólitos sólidos, o sinal tipicamente aplicado é uma tensão com amplitude de aproximadamente 100 mV em uma faixa de frequência entre 1 MHz e 0,1 Hz.

Quando os processos de migração através das distintas regiões dos sólidos iônicos apresentam tempos de relaxação bem definidos e com ao menos duas ordens de magnitude de diferença entre si, o espectro de impedância, na representação de Nyquist, possivelmente apresentará três semicírculos, desde que a faixa de frequência utilizada seja suficientemente ampla. Na Figura A.2 é apresentado um exemplo do diagrama de Nyquist, no qual os três semicírculos relacionados aos processos de migração são representados.

O semicírculo (I), da região da altas frequências, refere-se a migração dos íons através do interior do grão. O segundo semicírculo (II), na região de frequências intermediárias, refere-se a migração dos íons através da região de contorno de grão. O último semicírculo (III), na região de baixas frequências, é tipicamente relacionado as reações que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, genericamente denominadas polarização do eletrodo.

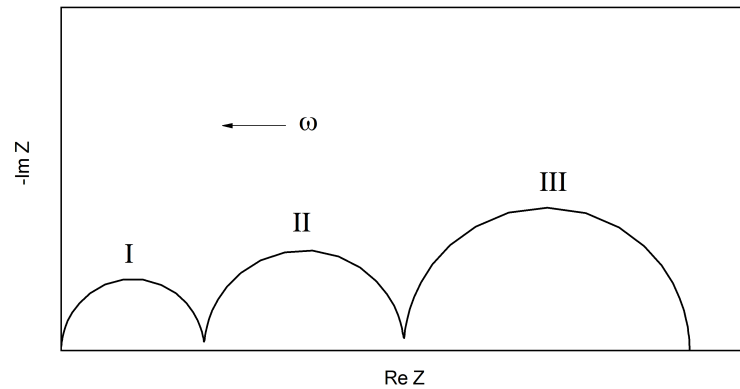


Figura A.2: Representação de um diagrama de Nyquist idealizado contendo três semicírculos

A interpretação dos dados experimentais obtidos nas medidas de impedância, são feitas, geralmente, através da comparação com a impedância de circuitos equivalentes ideais. O diagrama da Figura A.2, por exemplo, pode ser interpretado em termos do circuito apresentado na Figura A.3.

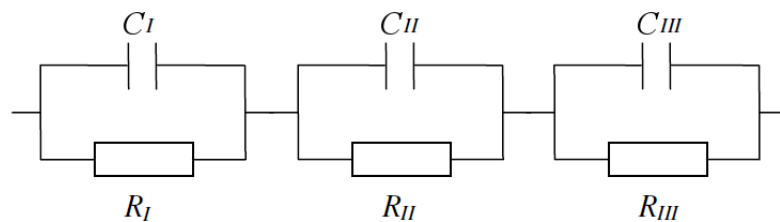


Figura A.3: Circuito equivalente ideal correspondente ao espectro representado na Figura A.2.

O conceito físico relacionado a conexão em paralelo, entre resistores e capacitores, para representar os processo de migração através das distintas regiões dos eletrólitos policristalinos, é que, o resistor descreve a resistência à migração dos íons por de uma determinada região e o capacitor descreve a resposta dielétrica a este processo [63]. É importante destacar, no entanto, que os circuitos equivalentes são análogos e não modelos dos processos físico-químicos envolvidos, sendo assim, as informações que estes circuitos podem oferecer são limitadas [64].

Em seguida, são apresentadas as impedâncias dos elementos constituintes do circuito equivalente representado na Figura A.3. Também é apresentada a impedância do elemento

conhecido como elemento de fase constante (*constant phase element - CPE*) que será discutido na sequência.

Resistor

A relação entre a tensão e a corrente em um resistor pode ser obtida segundo a lei de Ohm:

$$v(t) = Ri(t) \quad (\text{A.4})$$

A transformada de Laplace da equação A.4, considerando uma tensão senoidal, resulta em:

$$V(i\omega) = RI(i\omega) \quad (\text{A.5})$$

Considerando a equação A.1, temos que a impedância de um resistor (Z_R) pode ser escrita como:

$$Z_R(i\omega) = R \quad (\text{A.6})$$

Capacitor

A relação entre tensão e corrente em um capacitor pode ser escrita como:

$$i(t) = C \frac{dv(t)}{dt} \quad (\text{A.7})$$

Aplicando a transformada de Laplace em A.7 e considerando A.1, obtemos:

$$Z_C(i\omega) = \frac{1}{i\omega C} \quad (\text{A.8})$$

CPE

O elemento de fase constante é utilizado para melhorar o ajuste dos circuitos equivalentes aos dados obtidos nos experimentos reais. Nos eletrólitos policristalinos, os grãos e as regiões de contorno de grão possuem diferentes tamanhos e orientações. Estas diferenças criam

variações na resistência e na capacitância de cada grão e contorno de grão, resultando em uma distribuição na frequência característica. No diagrama de Nyquist, isto é caracterizado pelo deslocamento dos centros dos semicírculos, na direção positiva do eixo imaginário ($+ImZ$). A impedância empírica do *CPE* é dada por:

$$Z_{CPE}(i\omega) = \frac{1}{(i\omega)^\alpha C_\alpha} \quad (\text{A.9})$$

Onde α e C_α são parâmetros independentes da frequência. A impedância do elemento *CPE* se reduz a impedância de um resistor ou de um capacitor quando α é igual a 0 ou 1, respectivamente. Nas análises de eletrólitos policristalinos o valor de α geralmente varia entre 0,85 e 1, sugerindo que, neste caso, este elemento se assemelha mais a um capacitor que a um resistor.

Os subcircuitos RC e RCPE

A impedância do subcircuito formado por um resistor e um capacitor ligados em paralelo, pode ser escrita como:

$$Z_{RC}(i\omega) = \left(\frac{1}{Z_R(i\omega)} + \frac{1}{Z_C(i\omega)} \right)^{-1} \quad (\text{A.10})$$

Considerando as equações A.6 e A.8, vem que:

$$Z_{RC}(i\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (\text{A.11})$$

$$Z_{RC}(i\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC} \frac{(1 - i\omega RC)}{(1 - i\omega RC)} \quad (\text{A.12})$$

$$Z_{RC}(i\omega) = \underbrace{\frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2}}_{ReZ} - i \underbrace{\frac{R^2 \omega C}{1 + \omega^2 R^2 C^2}}_{ImZ} \quad (\text{A.13})$$

Escrevendo a parte real em função da parte imaginária, obtemos:

$$ReZ = \frac{R(ReZ)}{(ReZ)^2 + (-ImZ)^2} \quad (\text{A.14})$$

$$(ReZ)^2 + (-ImZ)^2 - R(ReZ) = 0 \quad (A.15)$$

Somando $\left(\frac{R^2}{4}\right)$ em ambos os lados da equação A.15, teremos:

$$(ReZ)^2 + (-ImZ)^2 - R(ReZ) + \left(\frac{R^2}{4}\right) = \left(\frac{R^2}{4}\right) \quad (A.16)$$

$$\left(ReZ - \frac{R}{2}\right)^2 + (-ImZ)^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (A.17)$$

A equação A.17 é a equação de uma circunferência de raio $\frac{R}{2}$, centrada em $\left(\frac{R}{2}, 0\right)$. Em um subcircuito formado por um resistor e um *CPE*, a impedância é dada por:

$$Z_{RCPE}(i\omega) = \frac{R}{1 + (i\omega)^\alpha RC^\alpha} \quad (A.18)$$

Que pode ser escrita em termos da parte real e imaginária da seguinte forma:

$$\left(ReZ - \frac{R}{2}\right)^2 + \left(-ImZ + \frac{R}{2} \cotg \frac{\alpha\pi}{2}\right)^2 = \left(\frac{R}{2} \operatorname{cosec} \frac{\alpha\pi}{2}\right)^2 \quad (A.19)$$

Que é a equação equação de uma circunferência centrada em $\left(\frac{R}{2}, \frac{R}{2} \cotg \frac{\alpha\pi}{2}\right)$ e com raio $\left(\frac{R}{2} \operatorname{cosec} \frac{\alpha\pi}{2}\right)$. É possível mostrar que o ângulo de descentralização, formado entre o eixo *ReZ* e o segmento de reta que liga o centro da circunferência e a origem do sistema de coordenadas, pode ser obtido através da relação $\varphi = \frac{\pi}{2}(1 - \alpha)$. Quando $\alpha = 1$, a equação A.19 deduz-se a equação A.17 pois nesta situação, como dito, o elemento *CPE* atua como um capacitor. Na Figura A.4 são apresentados os diagramas de impedância, na representação de Nyquist, dos subcircuitos RC e RCPE.

A frequência no ponto de máxima amplitude da parte imaginária da impedância é a frequência característica do processo ao qual o semicirculo está relacionado. No caso do subcircuito RC, a frequência característica é dada por:

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} \quad (A.20)$$

E no caso do subcircuito RCPE, é dada por:

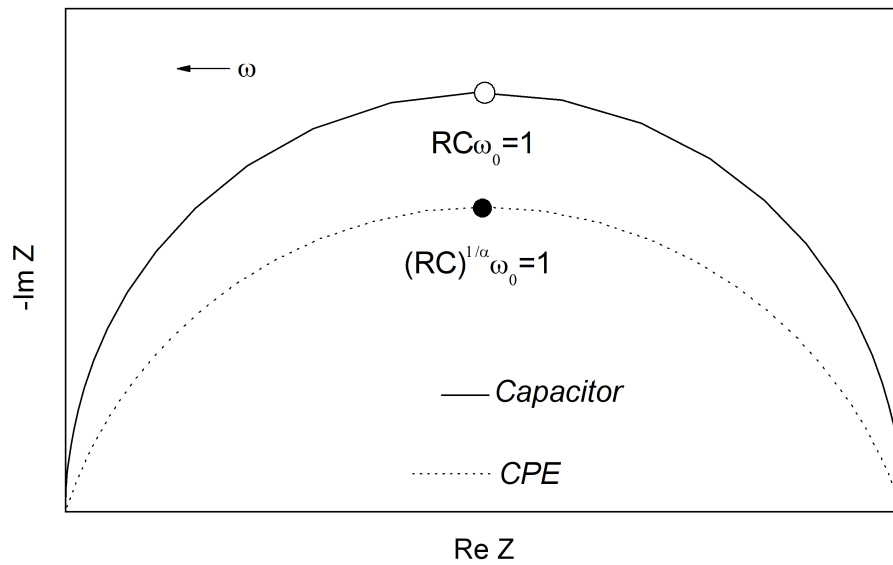


Figura A.4: Representação de Nyquist dos diagramas de impedância dos subcircuitos RC e RCPE.

$$\omega_0 = \left(\frac{1}{RC_\alpha} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (\text{A.21})$$

No caso das amostras cilíndricas analisadas neste estudo, o valor da condutividade iônica foi calculado a partir da seguinte equação:

$$R = \frac{L}{\sigma A} \quad (\text{A.22})$$

Onde L é a espessura da amostra e A é a área do eletrodo, assumida como sendo igual a da superfície plana das amostras.