



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS - PPCEM

THAMYSCIRA HERMINIO SANTOS DA SILVA

**Estudo da co-dopagem com Gd_2O_3 e CuO em soluções
sólidas à base de céria**

João Pessoa – PB

2016

PPCEM / MESTRADO ACADÊMICO

THAMYSCIRA HERMINIO SANTOS DA SILVA

**Estudo da co-dopagem com Gd_2O_3 e CuO em soluções
sólidas à base de céria**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE.

Orientador

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

João Pessoa

2016

S586e Silva, Thamyscira Herminio Santos da.
Estudo da co-dopagem com Gd_2O_3 e CuO em soluções
sólidas à base de céria / Thamyscira Herminio Santos da
Silva.- João Pessoa, 2016.
105f. : il.
Orientador: Daniel Araújo de Macedo
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT
1. Engenharia de materiais. 2. Céria. 3. Eletrólitos.
4. Sinterização. 5. Condutividade.

UFPB/BC

CDU: 620.1(043)

THAMYSCIRA HERMINIO SANTOS DA SILVA

**Estudo da co-dopagem com Gd_2O_3 e CuO em soluções
sólidas à base de céria**

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Universidade Federal da Paraíba, em 12 de Agosto de 2016:

Banca examinadora:

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
Universidade Federal da Paraíba – Orientador

Prof. Dra. Flávia de Medeiros Aquino
Universidade Federal da Paraíba – Examinadora

Prof. Dra. Lizandra Fernanda Araujo Campos
Universidade Federal da Paraíba – Examinadora

Prof. Dra. Sheila Alves Bezerra da Costa Rego
Universidade Federal da Paraíba – Examinadora

*“O que tem solução se solucionará,
o que não tem, solucionado está.”*

Marcello Gugu

*Dedico às amadas mulheres da
minha família, que me aguentaram
pacientemente. Vó, mãe, Taty e tia
Tânia, obrigada por todo apoio e
suporte. Obrigada pela paciência
durante a minha ausência e
momentos mais difíceis.*

Amo vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que se fizeram presentes em algum momento da minha vida até esse ponto. A energia e experiências sentidas através das interações com essas pessoas me fizeram ser quem eu sou. Me ajudaram a construir o meu universo.

Quero agradecer com mais carinho as mulheres da minha vida por serem tão pacientes e compreensivas, e por terem me incentivado tanto nessa jornada. À minha avó Maria das Dores, à minha mãe Telma Maria, à minha irmã Tanthyscelea Herminio e a minha tia Tânia Cristina. Vocês são meus exemplos do que é ser mulher e mãe de personalidade. Agradeço ao meu tio Adriano pelo incentivo e a proteção dada desde criança. Ao meu padrasto Lucas Lima por todas as conversas e compartilhamentos de experiência de vida, e por todo carinho que tem com a minha mãe. A todos os primos e primas que conviveram comigo nesses anos, em especial Artur Kalil, que me deixa nervosa e ao mesmo tempo me diverte com suas traquinagens e teimosias, são um alívio para os dias chatinhos. Ao meu amado e sereno namorado Samuel E. Façanha por todo carinho, paciência, incentivo e positividade nesses dias agitados de escrita.

A todos os amigos que tiveram bons ouvidos para aguentar minhas ansiedades nesses últimos tempos. Em especial as pessoas que iluminaram minha vida e me trouxeram muitas risadas ultimamente: Girlene, Cecília, Lizandra, Julliany, Rennah, Thayse, Suelen, Rosany, Glageane, Chrystian, Allan, Natália e Isaque. Mesmo na ausência de convívio constante, vocês sempre se fazem presentes. Além de todas as meninas da dança que me inspiram e dividem um dos momentos mais divertidos da minha semana.

Meus imensos agradecimentos aos técnicos dos laboratórios de engenharia de materiais e colegas que contribuíram em algum momento dessa jornada, como Isaque, Meyson, Joelma e André.

Agradeço imensamente aos técnicos e amigos que fiz durante minha estadia no Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), em especial ao professor Dr. Fabio Coral Fonseca por ter aberto a oportunidade de estagiar e aumentar meu conhecimento sobre

caracterizações elétricas, foi enriquecedor e espero ter atingindo as expectativas. Aos amigos Francisco, Letícia, Bruno, Natália e Ana Paula por terem facilitado e alegrado meus dias em São Paulo, principalmente a Ana Paula por todo companheirismo, por todas as horas em que esperou para não me deixar sozinha, por todas as conversas de conselhos e incentivos, enfim, agradeço imensamente pela amizade que formamos.

Quero agradecer ao João Paulo Grilo que mesmo na vida atribulada do doutorado, vivendo em outro país, se dispôs a me ajudar, também a clarear as minhas ideias e incentivou à novas ideias nessa reta final de trabalho. Obrigada pelo empenho em me ajudar a deixar o trabalho o mais bonito possível.

A todos os professores que passaram por minha formação acadêmica e me incentivaram a buscar sempre mais, deixo a minha gratidão. Em especial ao professor Dr. Daniel Araújo de Macedo pela orientação, ensinamentos, atenção e paciência. Mais do que apenas meu orientador, também o considero um amigo que me ajudou imensamente nesta fase. Obrigada pela confiança e oportunidade dadas a mim.

A todos, fica a minha gratidão.

RESUMO

Devido a demanda crescente por novas fontes de energia, as células a combustível de óxido sólido se mostram como uma boa alternativa para suprir essa demanda, pois esses dispositivos eletroquímicos possuem grande flexibilidade de combustíveis e aplicações. As soluções sólidas à base de céria (CeO_2) têm sido consideradas materiais promissores para aplicação como eletrólitos, devido as condutividades iônicas serem maiores em comparação com o eletrólito tradicional de zircônia estabilizada com ítria. A desvantagem dos eletrólitos à base de céria está na necessidade de altas temperaturas de sinterização para completa densificação do material. A solução para a reduzir a temperatura de sinterização da céria dopada está relacionada com a adição de óxidos de metais de transição com baixo ponto de fusão, tais como CuO . Deste modo, o presente trabalho é focado na investigação do comportamento de soluções sólidas de céria com adição de CuO , avaliando o efeito do teor de óxido de gadolínio (Gd_2O_3) sobre a sinterabilidade, microestrutura e propriedades elétricas. O método dos precursores poliméricos foi utilizado para sintetizar composições nominais $\text{Ce}_{0,99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,3$). Foi utilizada a análise térmica em pós tratados termicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ para determinar a temperatura ideal de calcinação. A difração de raios X em conjunto com o refinamento Rietveld foi aplicada aos pós calcinados para determinar suas características cristalográficas. O estudo da sinterabilidade foi realizado por dilatometria até temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$. A densidade relativa foi determinada em amostras sinterizadas a 950 , 1000 e $1050\text{ }^\circ\text{C}$ e a caracterização microestrutural foi investigada por MEV para determinar o tamanho médio de grão. As propriedades elétricas foram investigadas por espectroscopia de impedância. Os resultados de DRX indicam a formação eficaz de soluções sólidas cristalinas, com estrutura do tipo fluorita, havendo uma redução do tamanho de cristalito com o aumento do teor de gadolínia. A dopagem com gadolínia favorece a densificação e diminui o tamanho do grão. A condutividade elétrica aumenta com a adição de gadolínia, atingindo um máximo de $7,81\text{ mS/cm}$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$ para amostra contendo 15% em mol deste dopante.

Palavras-chave: eletrólitos, céria, sinterização, condutividade.

ABSTRACT

Due to the increasing demand for new energy sources, solid oxide fuel cell has proven to be a good alternative, for these devices can support a large variety of fuels and applications. Solid solutions based on Cerium (CeO_2) have been considered a promising material for electrolytes due to better ionic conductivities in comparison to yttrium stabilized zirconia. The main disadvantage of ceria-based electrolyte is the need for high sintering temperatures for complete densification. The solution to low sinterability of doped ceria is related to the addition of transition metal oxides, which has low melting point, such as CuO . Thus, this work is focused on the behavior of ceria solid solutions with CuO , co-doped with content of gadolinium (Gd_2O_3) in the 0-30 mol% range about the sinterability, microstructure and electrical properties. Gd-doped ceria ($\text{Ce}_{0,99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,3$)) was synthesized by the polymeric precursor method. Thermal analysis was used in powders heat-treated at 300 °C in order to determine the ideal calcinations temperature. The X-ray diffraction combined with Rietveld refinement was applied to the powders calcinated to determine their crystallographic features. Relative density measurements and microstructural analysis were performed sintered in the temperature range 950-1050 °C in air. Electrical properties were investigated by impedance spectroscopy. XRD results imply the effective formation of crystalline solid solutions with cubic fluorite structure by polymeric precursor method, as well as a decrease in crystalline size by increasing gadolinium content. The densification improves and the grain size decreases by gadolinium doping. Electrical conductivity increases by adding Gd reaching a maximum of 7.81 mS/cm at 600 °C for the sample with 15 mol% of this dopant.

Keywords: electrolytes, doped ceria, sintering, densification, conductivity.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE QUADROS E TABELAS	xiii
LISTA DE EQUAÇÕES	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS	5
2.1. Importância Energética	5
2.2. Células a combustível	9
2.2.1. Histórico das células a combustível	13
2.3. Células a Combustível de Óxido Sólido	15
2.3.1. Materiais para células a combustível de óxido sólido	22
2.4. Eletrólitos a Base de Céria	26
2.4.1. Estrutura cristalina	27
2.4.2. Condutividade Elétrica	28
2.4.3. Métodos de Preparação	39
2.4.4. Sinterização	41
2.5. Estudo das propriedades elétricas	43
3. METODOLOGIA	49
3.1. Caracterização de pós	53
3.1.1. Análise térmica	53
3.1.2. Difractometria de Raios X (DRX)	53
3.2. Confeção dos corpos de prova	54
3.3. Análise dilatométrica e caracterização microestrutural das pastilhas	55

3.4. Caracterização das propriedades elétricas por Espectroscopia de impedância	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1. Caracterização dos pós	59
4.1.1. Análise Térmica	59
4.1.2. Difração de raios X.....	61
4.2. Análise dilatométrica e caracterização microestrutural	65
4.2.1. Dilatometria	65
4.3. Espectroscopia de impedância	71
5. CONCLUSÕES	79
REFERÊNCIAS	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Demanda da tecnologia de células a combustível ao longo dos últimos anos. Adaptado de [19].	8
Figura 2: Sistemas de células a combustível aplicadas em diferentes tipos de dispositivos. (a) Célula a combustível desenvolvida pela Toyota Global para aplicação em automóveis e possibilidade de uso como gerador emergencial de eletricidade [23]. (b) Sistema estacionário de fornecimento de energia desenvolvida pela Sandia National Laboratories [24]. (c) Sistema portátil desenvolvida pela myFC [25].	10
Figura 3: Ilustração esquemática do funcionamento de uma célula a combustível com eletrólito condutor de prótons. Adaptado de [28].	11
Figura 4: Breve linha do tempo do desenvolvimento das células a combustível.	14
Figura 5: Sistema híbrido de CCOS desenvolvido pela Siemens Westinghouse [38].	16
Figura 6: Funcionamento de célula a combustível de óxido sólido [40].	18
Figura 7: Configurações de células unitárias de CCOS. Adaptado de [45].	20
Figura 8: Célula unitária no formato tubular e no formato planar [45].	21
Figura 9: Estrutura cristalina da céria dopada. Adaptado de [70].	31
Figura 10: Relação entre a condutividade iônica e o teor de diferentes dopantes, medido a aproximadamente (200 °C) [71].	32
Figura 11: Condutividade iônica na céria em função do raio catiônico do aditivo .	33
Figura 12: Regiões formadas por microdomínios [78].	34
Figura 13: Comparação entre as propriedades elétricas e a densidade de microdomínios formados [79].	35
Figura 14: Representação da camada de cargas espaciais formadas no contorno de grão [86].	38
Figura 15: Reações envolvidas no método de Pechini [90].	40
Figura 16: Mudança na microestrutura com a evolução do processo de sinterização. (a) partículas após a prensagem, (b) coalescência das partículas e formação de poros e (c) com o avanço da sinterização os poros mudam de tamanho e forma [81].	41
Figura 17: Representação de um diagrama de impedância ideal [99].	45
Figura 18: Representação de um modelo de camada de tijolos [86].	46
Figura 19: Representação esquemática do modelo Brick Layer (BLM) (camada de tijolo) [100].	46

Figura 20: Rota de síntese para obtenção dos pós de céria dopada com gadolína e co-dopada com CuO.	49
Figura 21: Resina polimérica.....	51
Figura 22: Resina resultante de tratamento térmico desagregada.	52
Figura 23: Material resultante do tratamento térmico e maceração. Em (a) após tratamento térmico e em (b) pó precursor em processo de maceração.....	52
Figura 24: Confeção dos compactados por prensagem uniaxial, onde em (a) a pressão está sendo aplicado sobre o pó e em (b) a pastilha compactada pronta.....	54
Figura 25: Amostras após deposição e cura do eletrodo de prata.....	56
Figura 26: Equipamento utilizado para realizar a análise por espectroscopia de impedância.	57
Figura 27: Porta amostra, forno circular e analisador de impedância.	58
Figura 28: Análise térmica das composições estudadas.	60
Figura 29: Difractogramas de raios X para os pós com diferentes teores de gadolína.	61
Figura 30: Deslocamento do pico (111) em função do teor de gadolína.	62
Figura 31: Difractogramas observado, calculado e residual obtidos para a composição $Ce_{0,89}Gd_{0,1}Cu_{0,01}O_{1,94}$	64
Figura 32: Retração linear das pastilhas contendo diferentes teores de gadolína. ..	66
Figura 33: Taxa de retração linear das pastilhas contendo diferentes teores de gadolína.	67
Figura 34: Comparação gráfica das densidades relativas.	69
Figura 35: Micrografias das superfícies de fratura de amostras contendo 0, 10, 15 e 20 % em mol de gadolína e sinterizadas a 1050 °C.	70
Figura 36: Espectro de impedância a 600 °C para a amostra $Ce_{0,99}Cu_{0,01}O_{2-\delta}$	72
Figura 37: Espectro de impedância a 300 °C para a amostra contendo 20 % em mol de gadolína. As indicações são para os semicírculos do grão (I) e do contorno de grão (II).	73
Figura 38: Espectros de impedância a 400 °C para as amostras dopadas entre 5 % a 30% em mol de gadolína.....	74
Figura 39: Gráfico de Arrhenius das condutividades totais para amostras com teores de 0 a 30 % em mol de gadolínio.	76

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 1: Demanda populacional, energética e elétrica [15].	5
Tabela 2: Características de diferentes tipos de células a combustível. Adaptado de [42].....	19
Tabela 3: Principais informações dos reagentes químicos utilizados.	50
Tabela 4: Denominação das amostras preparadas.	50
Quadro 5: Parâmetros cristalográficos e índices de refinamento para as composições calcinadas a 500 °C.	63
Quadro 6: Resultados das densidades teóricas para as composições estudadas....	65
Tabela 7: Densidades relativas das composições a base de céria em função do teor de gadolínia e da temperatura de sinterização.....	68
Tabela 8: Diâmetro equivalente médio de grãos.	71
Tabela 9: Comparativo dos valores de condutividade total e energia de ativação obtidos e a literatura de referência.	78

LISTA DE EQUAÇÕES

Eq. 1 – Reação global que ocorre em uma CCOS	16
Eq. 2 – Eficiência η	16
Eq. 3 – Reação que descreve a formação de defeitos	29
Eq. 4 – Equação de Arrhenius	30
Eq. 5 – Formação de vacâncias de oxigênio	30
Eq. 6 – Energia elástica introduzida na rede	32
Eq. 7 – Potencial aplicado	44
Eq. 8 – Representação de corrente	44
Eq. 9 – Impedância de um circuito	44
Eq. 10 – Resistência elétrica	47
Eq. 11 – Resistividade elétrica	47
Eq. 12 – Condutividade de grão	47
Eq. 13 – Condutividade do contorno de grão	47
Eq. 14 – Equação de Arrhenius	47
Eq. 15 – Condutividade elétrica total	48
Eq. 16 – Condutividade total	48
Eq. 17 – Densidades teóricas	54
Eq. 18 – Densidade geométrica	55
Eq. 19 – Densidade relativa	55

1. INTRODUÇÃO

Em meio a crises econômicas, catástrofes naturais, epidemias que se alastram em alta velocidade, a sociedade atual vem repensando seus hábitos tanto de vida, como de consumo e se preocupando cada vez mais com as consequências de um desenvolvimento não sustentável que reflete na qualidade de vida da população e no esgotamento dos recursos naturais do planeta.

Melhorar a qualidade de vida através da criação e desenvolvimento de recursos materiais para facilitar a execução de tarefas como locomoção, alimentação e produção de bens, sempre foi um objetivo da humanidade. O desenvolvimento de novos dispositivos tecnológicos gerou uma maior demanda por energia jamais vista anteriormente [1].

Atualmente, essa demanda energética ainda é suprida pelo uso desenfreado de combustíveis fósseis que são uma fonte de energia primária, não renovável, possui baixa eficiência e produz altas emissões de gases poluentes na atmosfera. Espera-se que as fontes de energia renováveis possam melhorar a qualidade da distribuição e aumentar a quantidade da energia gerada [2].

O desenvolvimento de um sistema energético sustentável e com bom desempenho, se faz necessário devido à preocupação ambiental e a demanda mundial crescente por energia. Neste cenário, as células a combustível se mostram como uma boa alternativa de sistema energético para minorar o sistema vigente, baseado em combustíveis fósseis.

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química da reação de combustíveis com oxidantes em eletricidade, vêm se destacando como uma das principais tecnologias com grande potencial de produção de energia limpa. Hidrogênio, etanol, metanol e combustíveis fósseis como o gás natural são exemplos de combustível que podem ser utilizados para alimentar uma célula a combustível. É provável que a razão mais importante para o amplo desenvolvimento desta tecnologia seja sua flexibilidade de aplicações. Células a combustível podem ser utilizadas em transportes desde bicicletas até veículos espaciais, e podem ser usadas tanto em dispositivos tão pequenos como um telefone celular quanto fornecer eletricidade para uma indústria de grande porte [3] [4]. Esta

característica modular das células a combustível as colocam em posição de destaque entre as tecnologias emergentes para geração sustentável de energia.

Nas últimas duas décadas, as pesquisas em um tipo específico de célula a combustível, denominada célula a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês *Solid Oxide Fuel Cell*), ou simplesmente célula a combustível cerâmica, têm aumentado consideravelmente [5] [6]. As células a combustível de óxido sólido, se mostram como uma boa solução, pois possuem uma flexibilidade de uso de combustíveis e grande possibilidade de aplicação. O crescente interesse por esse tipo de tecnologia é justificado pela elevada eficiência energética das células cerâmicas em comparação a outros sistemas de produção de energia, podendo chegar a 85% [7].

Porém, os altos custos de fabricação dos componentes e a baixa durabilidade dos dispositivos devido à alta temperatura empregada, limitam a disseminação desta tecnologia. Estes dois aspectos limitantes se relacionam com as elevadas temperaturas de operação das células cerâmicas, tipicamente entre 500 e 1000 °C, que limitam a seleção de materiais componentes e aceleram efeitos de degradação associados a processos termicamente ativados. Por outro lado, as altas temperaturas de operação conferem a estes dispositivos uma série de vantagens, tais como eliminação do uso de metais catalíticos preciosos, flexibilidade de combustível e possibilidade de reforma interna, reduzindo o custo associado com o uso de um sistema de reforma adicional [8]. Como muitos processos responsáveis por perda de potência são termicamente ativados, os materiais tradicionais requerem temperaturas acima de 500 °C (tipicamente entre 600 e 750 °C) para assegurar níveis aceitáveis de desempenho eletroquímico para um bom funcionamento da célula a combustível.

A unidade básica de uma célula a combustível de óxido sólido (CCOS) consiste essencialmente de dois eletrodos porosos (catodo e anodo) separados por um eletrólito denso. No catodo ocorre a reação de redução do gás oxidante, com formação de íons O^{2-} que migram através do eletrólito denso até chegar à estrutura porosa do anodo. Chegando ao anodo, os íons O^{2-} promovem a reação de oxidação do combustível. Os produtos dessa reação são corrente elétrica e água, quando hidrogênio é usado como combustível. Tecnicamente, a concepção de uma CCOS encontra algumas limitações quanto à seleção e ao processamento de materiais, nomeadamente com relação a eletrólitos e eletrodos. Durante sua operação, a CCOS apresenta perdas energéticas relativas à cinética de reação dos

eletrodos e à resistência ôhmica do eletrólito. Nenhum destes efeitos pode ser eliminado, entretanto podem ser minimizados pela escolha apropriada de materiais, geometrias e condições de operação. No caso do eletrólito, as perdas ôhmicas podem ser reduzidas diminuindo sua espessura e/ou adotando materiais com maior condutividade iônica [9].

O eletrólito é um dos principais componentes das células a combustível, portanto a busca por materiais que aumentem sua eficiência tem sido crescente nos últimos anos. Células convencionais com eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) necessitam operar a altas temperaturas (~ 1000 °C) a fim de manter a resistência específica por área desses eletrólitos em níveis aceitáveis. Como as altas temperaturas de operação estão associadas a problemas relacionados à degradação de materiais e elevados custos de fabricação, nos últimos anos, grande parte dos esforços de pesquisa têm se concentrado em reduzir a temperatura de operação das CCOSs para a faixa entre 600 e 800 °C, ou até mesmo para temperaturas próximas de 500 °C. Embora a redução da temperatura de operação minimize os custos com materiais e processos de fabricação, ela também favorece o aumento na resistência do eletrólito e diminui as taxas das reações eletrocatalíticas dos eletrodos. Estes fatores resultam em redução da tensão e potência de saída da célula [10] [11].

Entre os materiais considerados mais promissores estão as soluções sólidas à base de céria (CeO_2) dopada com algum elemento de terras raras (Y^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , etc.), pois apresentam condutividades iônicas maiores que os eletrólitos tradicionais de zircônia estabilizada com ítria.

Apesar das boas propriedades elétricas, o fator limitante para a aplicação do eletrólito sólido à base de céria são as altas temperaturas de sinterização necessárias para sua completa densificação. Para contornar esta limitação, estudos mostram como uma boa alternativa de processamento a adição de pequenas quantidades (em torno de 1 %) de óxidos de metais de transição com baixo ponto de fusão, tais como o CuO , em forma de pós comerciais ou obtidos por rotas químicas. Quando combinado com um método de síntese, tal como o método dos precursores poliméricos, a sinterabilidade do material também é melhorada, além de obter materiais mais homogêneos, com pureza química, controle estequiométrico e pós com cristalitos de dimensões nanométricas [12].

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do teor de gadolína (Gd_2O_3), sobre a microestrutura e propriedades elétricas de soluções sólidas de céria contendo 1% em mol de CuO como aditivo de sinterização.

O objetivo proposto será realizado após o cumprimento dos seguintes objetivos específicos:

- Síntese pelo método de precursores poliméricos de pós cerâmicos de composições nominais $Ce_{0,99-x}Gd_xCu_{0,01}O_{2-\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30$);
- Caracterização dos pós precursores por difratometria de raios X e refinamento Rietveld para avaliar a obtenção de soluções sólidas à base de céria;
- Avaliar a influência do método de preparação e da co-dopagem na microestrutura das pastilhas;
- Estudo dos efeitos do teor de Gd^{+3} na temperatura de sinterização de soluções sólidas a base de céria e CuO, através da caracterização dilatométrica;
- Estudo do comportamento elétrico das amostras, de acordo com o teor de gadolína, assim como da influência das propriedades microestruturais, com objetivo de encontrar a composição mais adequada para aplicações como eletrólitos sólidos.

2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS

2.1. Importância Energética

A energia e sua transformação desempenham papéis críticos nas nossas vidas e impactam diretamente cada setor da economia e bem-estar social. A energia é utilizada em quase todas as atividades humanas, como transporte, usos domésticos, agricultura, indústria, serviços, etc. Assim, a energia é consumida diretamente e indiretamente, isto é, não é exagero afirmar que sem energia o mundo não existiria [13]. A maioria das pessoas mantém suas casas aquecidas no inverno, frescas no verão e iluminadas à noite. Essas pessoas vão ao mercado em carros com potência de mais de cem cavalos e voam através dos continentes em aviões com potência de cem mil cavalos. Esta energia é derivada, em grande parte, da capacidade de explorar combustíveis fósseis, desenvolvida desde a Revolução Industrial [14].

Com o crescimento populacional a demanda energética também aumenta, e está relacionada com um melhor estilo de vida, portanto, a procura por serviços energéticos deverá aumentar em uma ordem de magnitude em 2050, enquanto a demanda de energia primária provavelmente aumente de 1,5 a 3 vezes, como pode ser visto na Tabela 1. Se cada ser humano na Terra tiver oportunidade de acessar 2 kW de eletricidade, o pico de demanda de energia elétrica pode aumentar do seu nível atual de 20,4 TW para 90 TW [15].

Tabela 1: Demanda populacional, energética e elétrica [15].

Ano	População (bilhões)	Demanda energética (MBOED)*	Demanda (%) de eletricidade da demanda energética
1985	4,8	200	9
1995	5,3	300	15
2000	6,1	350	30
2020	8,1	510	45
2050	9,1	700	62
2100	14	1200	80

*Milhões de barris de óleo equivalente por dia

A produção energética é um importante fator para o desenvolvimento econômico e bem-estar social, no entanto, sua produção, transporte, armazenamento e uso, produzem efeitos negativos ao meio ambiente. O grande desafio atualmente, é limitar e reduzir esses efeitos, para que as gerações futuras possam viver de maneira saudável e amigável com o mundo [16]. Para que isto aconteça, é necessário que novas fontes de energia limpa, eficiente, acessível e confiável, sejam desenvolvidas [17].

Os sistemas de energia atuais são insuficientes para satisfazer as necessidades da sociedade, principalmente da população mais pobre. A ausência de serviços de energia confiáveis prejudica o funcionamento de clínicas de saúde e escolas, por exemplo, assim como o fornecimento de água potável e saneamento devido a incapacidade de bombeamento eficaz. Esses fatores limitantes, colocam em risco a realização dos Objetivos de Desenvolvimento do Milênio (ODM), criando em 2000 pela Organização das Nações Unidas [17].

O consumo de combustível fóssil continua aumentando e deixando um rastro destrutivo de efeitos cumulativos, que começou durante a Revolução Industrial, porém, sabe-se que as fontes fornecedoras de combustíveis fósseis vêm reduzindo ao longo dos anos e em poucas décadas se esgotarão [15].

Os padrões atuais de produção e consumo de energia são insustentáveis e ameaçam o ambiente em escalas local e global, pois é o principal contribuinte (60% dos gases de efeito estufa) para as mudanças climáticas. Reduzir a intensidade de carbono emitido por unidade de energia consumida é um objetivo fundamental para alcançar as metas climáticas, a longo prazo. Porém, tendo em vista que a matriz energética mundial é voltada para queima de combustíveis fósseis, atingir essa meta se torna impossível. Ainda mais, tendo em vista que a economia mundial dobre nos próximos 20 anos e que o consumo energético também aumente significativamente [17].

Se não houver qualquer introdução de novas fontes energéticas sustentáveis, a projeção para 2020 é de que haverá uma dependência crescente de combustíveis fósseis, e sob este cenário, não haverá redução nas emissões de CO₂. Além disso, o crescimento populacional e aumento econômico, e conseqüentemente, melhorias no padrão de vida, vão complicar ainda mais os problemas de alteração climática, tornando a situação ambiental do planeta insustentável [16].

Algumas soluções para a crescente demanda energética foram propostas, tais como, melhoria na conservação de energia através da melhoria da eficiência energética, redução do consumo de combustíveis fósseis e aumento na oferta de fontes renováveis de energia [15].

Um sistema energético sustentável e com bom desempenho, poderia fortalecer as oportunidades para países mais pobres, já que o crescimento econômico é proporcional ao aumento do acesso a serviços energéticos modernos, pois facilita o desenvolvimento industrial [17].

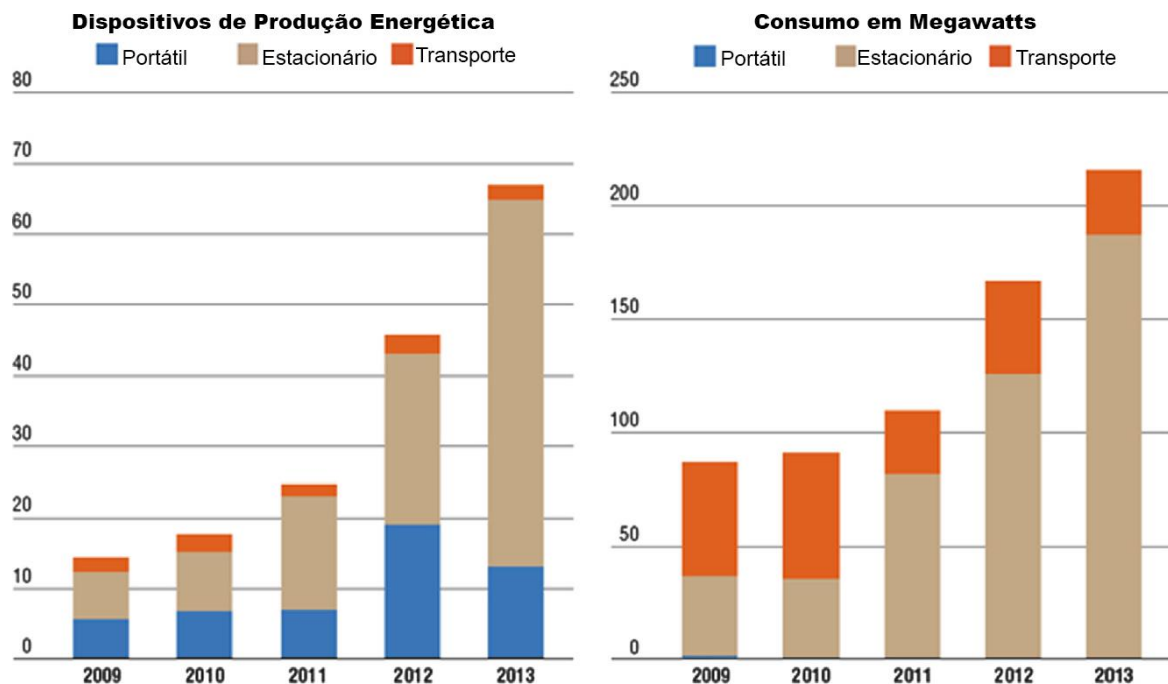
Infelizmente o processo para facilitar a saída de novas tecnologias do laboratório para o mundo real é complexo, incerto e geralmente lento, pois é necessário que os fabricantes ultrapassem desafios como estabelecer novas técnicas de produção e comercialização das novas tecnologias, e por outro lado, é necessário que os governos estabeleçam uma perspectiva em que o mercado possa evoluir através do favorecimento de produtos e operações ambientalmente sustentáveis [16].

O hidrogênio é uma alternativa atrativa para substituir os combustíveis a base de carbono, pois é um dos elementos mais abundantes no Universo e pode ser produzido de diversas fontes, renováveis ou não. Além disso, pode ser aplicado em sistemas de geração de energia mais eficientes, tal como as células a combustível. A barreira para transição dos combustíveis fósseis para o hidrogênio está no alto custo para produção e entrega eficiente e sustentável do hidrogênio, na necessidade de desenvolvimento de formas de armazenamento e reduzir o custo de sistemas de energias baseada no hidrogênio [18].

As células a combustível são vistas como fonte energética do século 21, devido ao menor impacto ambiental e conversão de energia mais eficiente do que os motores de combustão interna e outros sistemas de combustão. O crescente desenvolvimento e comercialização desses sistemas para diferentes aplicações, mostram como é uma alternativa importante para uma política energética mais competitiva e um mecanismo visionário para o desenvolvimento sustentável de uma nova fonte de energia elétrica. São interessantes devido ao potencial de economia de energia, conversão de energia mais limpa, e impacto sobre aplicações a longo prazo e concorrência industrial em escala mundial. Além disso, são fáceis de operar, exigem menor tempo de construção e precisam de pouca manutenção, já que não possuem peças rotativas [15].

As células a combustível se mostram como uma boa opção tecnológica para o desenvolvimento de um ambiente com baixas emissões de carbono, devido ao poder de produzir eletricidade com nenhuma ou pouca emissão de poluentes prejudiciais, tal como CO₂. Além disso, durante seu funcionamento, ela emite uma quantidade de calor que pode ser utilizada em sistemas de co-geração de energia elétrica. Em resumo, as células a combustível, são dispositivos que combinam quimicamente hidrogênio e oxigênio para produzir eletricidade, calor e água. É uma tecnologia vantajosa por possuir alta eficiência energética, baixa emissão de gases, ser silencioso durante o funcionamento e flexível quanto ao uso de combustíveis. Além disso, a possibilidade de modularidade faz com que as células a combustível possam ser aplicadas nos mais variados dispositivos, onde nos últimos anos houve um crescimento em aplicações, principalmente em sistemas estacionários de produção de energia [19], como pode ser visto na Figura 1.

Figura 1: Demanda da tecnologia de células a combustível ao longo dos últimos anos. Adaptado de [19].



2.2. Células a combustível

Células a combustível podem ser definidas como equipamentos eletroquímicos que convertem a energia livre de uma reação química em energia elétrica e calor, através da combinação eletroquímica de um combustível com um oxidante (oxigênio ou o próprio ar atmosférico). De certo modo, estes dispositivos são similares às pilhas, por isso são também chamadas de pilhas a combustível. A diferença básica está no fato de que a operação da célula a combustível pode ser contínua, pois o combustível e o oxidante são estocados externamente, isto é, não há o consumo dos eletrodos, como ocorre nas pilhas eletroquímicas. A possibilidade de usar diversos combustíveis, tais como hidrogênio, metano, etanol, metanol e biogás, é uma das principais vantagens das células a combustível [20] [21].

O crescente interesse pelas células a combustíveis, associado à busca por fontes alternativas e renováveis de geração de energia, é motivado pelo grande potencial de aplicação destes dispositivos na produção em sistemas estacionários, portáteis e em meios de transporte. As principais vantagens das células a combustível em relação às baterias convencionais são: maior densidade energética, flexibilidade de tamanho (modularidade), menor peso específico e maiores tempos de vida útil [21].

O grande potencial de aplicação das células a combustível deve-se, principalmente, à combinação entre confiabilidade, operação silenciosa e modularidade, características que as tornam uma tecnologia adequada para geração de energia descentralizada (livre de redes de distribuição) e ininterrupta (enquanto houver fornecimento dos gases reagentes). A flexibilidade em relação ao combustível usado pode, a longo prazo, modificar o mercado energético, pois o uso do hidrogênio como combustível leva a benefícios especiais com respeito à conservação de recursos e proteção climática [21] [22].

Para competir com tecnologias convencionais os sistemas que utilizam a tecnologia das células combustíveis devem ter os custos reduzidos. O custo dependerá principalmente do tamanho (potência) do sistema e do uso geral. Como exemplo de aplicação, pode-se citar a cogeração estacionária de calor e eletricidade, com possibilidade de uso em residências (<10 kWh) ou plantas de geração de energia (>1000 kWh) [20]. Outros exemplos são o uso de sistemas de célula a combustível

em automóveis ou como geração de eletricidade “on-board” ou para aplicações portáteis (Figura 2).

Figura 2: Sistemas de células a combustível aplicadas em diferentes tipos de dispositivos. (a) Célula a combustível desenvolvida pela Toyota Global para aplicação em automóveis e possibilidade de uso como gerador emergencial de eletricidade [23]. (b) Sistema estacionário de fornecimento de energia desenvolvida pela Sandia National Laboratories [24]. (c) Sistema portátil desenvolvida pela myFC [25].



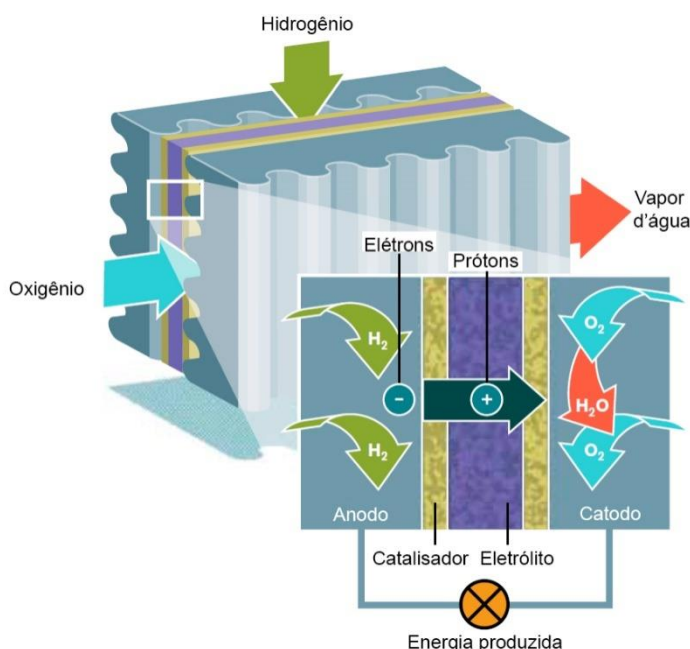
A unidade básica de uma célula a combustível, denominada célula unitária, é composta por dois eletrodos separados por um eletrólito, estando os eletrodos eletricamente conectados a um circuito externo. O eletrólito é um material denso que permanece em contato direto com os eletrodos porosos, denominados anodo e catodo. Os eletrodos são expostos a gás ou líquido combustível (anodo) e oxidante (catodo) [26] [10].

Além desses componentes, os sistemas de células a combustíveis ainda são formados por materiais interconectores e selantes. Os interconectores têm como função manter um contato elétrico entre células unitárias que são empilhadas a fim de

se obter potências elevadas, ou seja, os interconectores transferem os elétrons entre as células unitárias, fazem a separação entre oxidante e combustível e dão estabilidade mecânica à célula. Como há grande fluxo de gases combustível e oxidante, é necessário que se tenha uma selagem estanque nas extremidades de cada célula unitária, entre o empilhamento e os distribuidores de gases. Portanto, a função dos selantes é vedar as células unitárias, impedindo a mistura do comburente com o combustível, além de conectar os interconectores à célula [10] [27].

Em uma célula a combustível típica de hidrogênio/oxigênio, o combustível é fornecido continuamente ao anodo e o gás oxidante é fornecido continuamente ao catodo [28]. Devido a porosidade dos eletrodos, os gases penetram nos seus interiores de maneira que haja um contato entre gás, eletrodo e eletrólito (Figura 3). A alta densidade do eletrólito impede que os gases combustível e oxidante se misturem, permitindo apenas a condução dos íons [8] [29].

Figura 3: Ilustração esquemática do funcionamento de uma célula a combustível com eletrólito condutor de prótons. Adaptado de [28].



No anodo, o hidrogênio é oxidado a prótons e elétrons enquanto no catodo ocorre a redução do oxigênio para íons de oxigênio, que em seguida reagem com as espécies químicas provenientes do anodo para formar água. Dependendo do eletrólito, o transporte será dos prótons (Figura 3) ou dos íons, mas isolado

eletronicamente [21]. Deste modo, para eletrólitos condutores de íons, os íons formados são conduzidos através do eletrólito que se combinam com o hidrogênio presente no anodo, formando como produtos de reação água e elétrons livres. Os elétrons livres formam uma corrente elétrica que percorre o circuito externo e retorna para o ciclo de funcionamento, promovendo a redução do oxigênio no catodo [11].

Apesar do funcionamento prático de um sistema de células a combustível, o sistema necessita de outros subsistemas para que as aplicações sejam postas em funcionamento. O arranjo desses subsistemas dependerá do tipo de célula e da aplicação, porém de modo geral são: preparação do combustível, alimentação de ar (fonte de gás oxidante), gestão térmica da célula, gestão de água e equipamentos para armazenar energia elétrica [26].

Vários tipos de células a combustível estão em diferentes etapas de desenvolvimento. A classificação geralmente é feita pelo tipo de eletrólito utilizado, com o material de eletrólito determinando as temperaturas de funcionamento e o tipo de configuração da célula [26].

De acordo com a temperatura de operação as células a combustível podem ser divididas em células de baixa temperatura (< 250 °C) e células de temperaturas intermediárias e altas (entre 500 e 1000 °C). Os cinco principais tipos de células são: célula a combustível de ácido fosfórico (CCAF), célula a combustível de membrana trocadora de prótons ou de eletrólito de membrana polimérica (CCEMP), célula a combustível de eletrólito alcalino (CCA), célula a combustível de carbonato fundido (CCCF) e célula a combustível de óxido sólido (CCOS) [27].

Além da classificação pelo eletrólito, as células a combustível também podem ser classificadas de acordo com o tipo de combustível utilizado. Tais como as células a combustível de metanol direto, que usa metanol ou outro álcool diretamente em aplicações portáteis, e as células a combustível de carbono sólido direto (carvão, coque ou biomassa) que usa o combustível no anodo sem uma etapa preliminar de gaseificação [26].

2.2.1. Histórico das células a combustível

Engana-se quem pensa que a tecnologia das células a combustívele foi desenvolvida recentemente. Por volta de 1800 os cientistas William Nicholson e Anthony Carlisle descreveram o processo de usar a eletricidade para decompor a água em moléculas de hidrogênio e oxigênio. Conhecido como eletrólise da água, este processo deu início ao desenvolvimento das ideias que culminaram no princípio de funcionamento das células a combustível [30].

Em 1838, quase 4 décadas após a descoberta do processo de eletrólise, o cientista suíço Christian Friedrich Schönbein propôs o princípio de conversão da energia química em energia elétrica. No ano seguinte, a invenção da célula a combustível foi atribuída a William Robert Grove, advogado e engenheiro inglês que em 1839 iniciou experimentos para investigar a energia produzida pelas reações químicas envolvidas com uma pilha galvânica com eletrodos em contato com oxigênio e hidrogênio [31] [32].

Quando investigava a eletrólise da água, Grove observou que ao desligar a corrente, uma quantidade de corrente fluía através do circuito em direção oposta, como um resultado da reação entre os produtos da eletrólise, hidrogênio e oxigênio, catalisados por eletrodos de platina. Ele propôs a combinação em série de vários circuitos desse para formar uma bateria voltaica gasosa. Além disso, Grove observou que deveria haver uma “notável superfície em ação” entre o gás, o eletrodo e a fase eletrólito em uma célula. Tal conceito proposto por Grove é conhecido como contorno de tripla fase, onde a maximização desta área de contato ainda é objeto de estudo atualmente [33] [32].

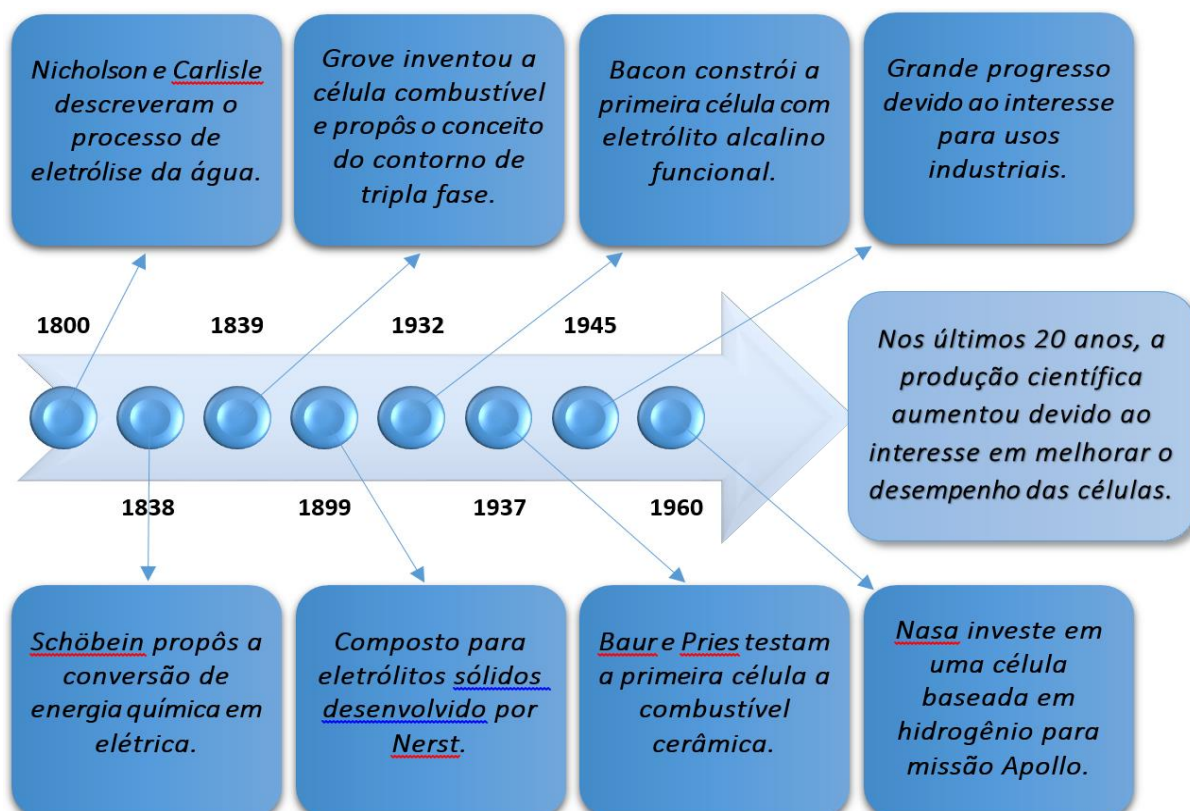
A partir dos estudos de Grove e mesmo com os conceitos sobre eletricidade ainda estarem no início, vários cientistas começaram a se interessar pelo assunto. O termo fuel cell (célula a combustível) foi criado pelos cientistas Ludwig Mond e Charles Langer em 1889 ao realizar experimentos com uma célula a combustível com eletrodos de platina [34].

Os princípios de funcionamento das células a combustível com cerâmica surgiram com a descoberta dos eletrólitos sólidos por Nernst em 1899. O “composto Nernst” ainda representa a base para a promissora célula a combustível de óxido

sólido (CCOS). Em 1935, Walther Shottky propôs que as células a combustível de óxido sólido fossem aplicadas na produção estacionária de energia, mas somente em 1937 a primeira célula a combustível cerâmica seria testada na temperatura de 1000°C por Emil Baur e Pries [34] [35].

A partir do século 20 a conversão de energia química em energia elétrica tornou-se mais importante devido ao crescente uso de eletricidade. Baur desenvolveu ampla pesquisa na primeira metade do século 20. Seu trabalho incluía equipamentos com alta temperatura e uma unidade que usava um eletrólito sólido de argila e óxidos metálicos [34]. Em 1932, Francis Thomas Bacon, construiu a primeira célula com eletrólito alcalino funcional, que operava a 200 °C sob pressão, inicialmente com eletrodos de platina e posteriormente com eletrodos de níquel. A partir de 1945, graças a grupos de pesquisa da Alemanha, Estados Unidos e Rússia, a tecnologia das células a combustível teve grande progresso com a intenção de fins industriais [35]. A NASA, em 1960, investiu pesado no desenvolvimento de uma célula a combustível baseada em hidrogênio como fonte de energia para o sistema elétrico on-board na missão aeroespacial Apollo [20].

Figura 4: Breve linha do tempo do desenvolvimento das células a combustível.



Devido ao crescimento da demanda energética a nível mundial e a preocupação com o aumento do efeito estufa, nos últimos 20 anos, houve uma busca por melhorar o desempenho das células. Esse aumento de desempenho foi conquistado com melhorias no contorno de tripla fase, com redução da espessura do eletrólito e desenvolvimento de materiais para eletrodos e eletrólitos mais adequados para cada tipo de célula e temperatura de operação [33] [34].

2.3. Células a Combustível de Óxido Sólido

A célula a combustível de óxido sólido (CCOS ou SOFC, do inglês *Solid Oxide Fuel Cell*) é uma espécie de dispositivo que extrai energia e calor, de uma combinação eletroquímica de um combustível com um oxidante. É uma das tecnologias de maior eficiência energética e ambientalmente amigável para geração de energia a partir de combustíveis como hidrogênio, gás natural, e outras fontes renováveis [3].

O início das pesquisas com as células a combustível de óxido sólido se deu com a descoberta do eletrólito de óxido sólido por Walther H. Nernst, em 1899, chamado de “composto de Nernst”, que consistia em uma composição de 85% de dióxido de zircônio e 15% de ítrio [36]. A operação da primeira célula a combustível de material cerâmico foi realizada durante os estudos de Baur e Preis em 1937, onde materiais como zircônio, ítrio, cério, lantânio e óxido de tungstênio foram utilizados a 1000 °C [11] [37].

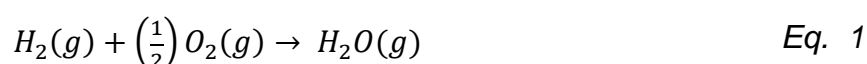
A partir dos anos 1950, houve um aumento nas pesquisas com as células de óxido sólido, onde problemas em relação ao eletrólito sólido foram notados, tais como resistência elétrica relativamente alta, fusão dos materiais e curto circuito devido à semicondutividade [36]. Mais recentemente, o aumento dos preços das taxas de energia e o avanço no campo da ciência e engenharia de materiais, deram um impulso aos estudos e nas aplicações das células a combustível de óxido sólido. Várias empresas têm investido nesta tecnologia, tais como a Siemens Westinghouse que possui uma CCOS de 220 kW (Figura 5) operando em condições reais com gás natural como combustível e uma eficiência energética de 60%, entre outros exemplos significativos [37].

Figura 5: Sistema híbrido de CCOS desenvolvido pela Siemens Westinghouse [38].



Teoricamente, uma célula a combustível operando na condição de equilíbrio deveria converter toda a energia livre do processo eletroquímico em energia elétrica, já que não há as perdas características dos processos térmicos de geração de energia. Porém, existem perdas irreversíveis que impossibilitam a eficiência máxima ocorrer na prática [11].

A eficiência de uma CCOS não é relacionada com o ciclo de Carnot, pois é um dispositivo eletroquímico, isto é, a eficiência das células a combustível de óxido sólido, não mantém nenhuma relação com a eficiência de máquinas térmicas [39]. De maneira simplificada, é possível calcular a eficiência teórica de uma CCOS, considerando a reação global que ocorre na célula, dada por:



E a eficiência (η) é dada por:

$$\eta = \Delta G^0 / \Delta H^0 \quad \text{Eq. 2}$$

Onde ΔG^0 é a energia livre de Gibbs e ΔH^0 é a entalpia, ambos os valores são estimados para a reação global a uma determinada condição de pressão e à temperatura de operação da célula.

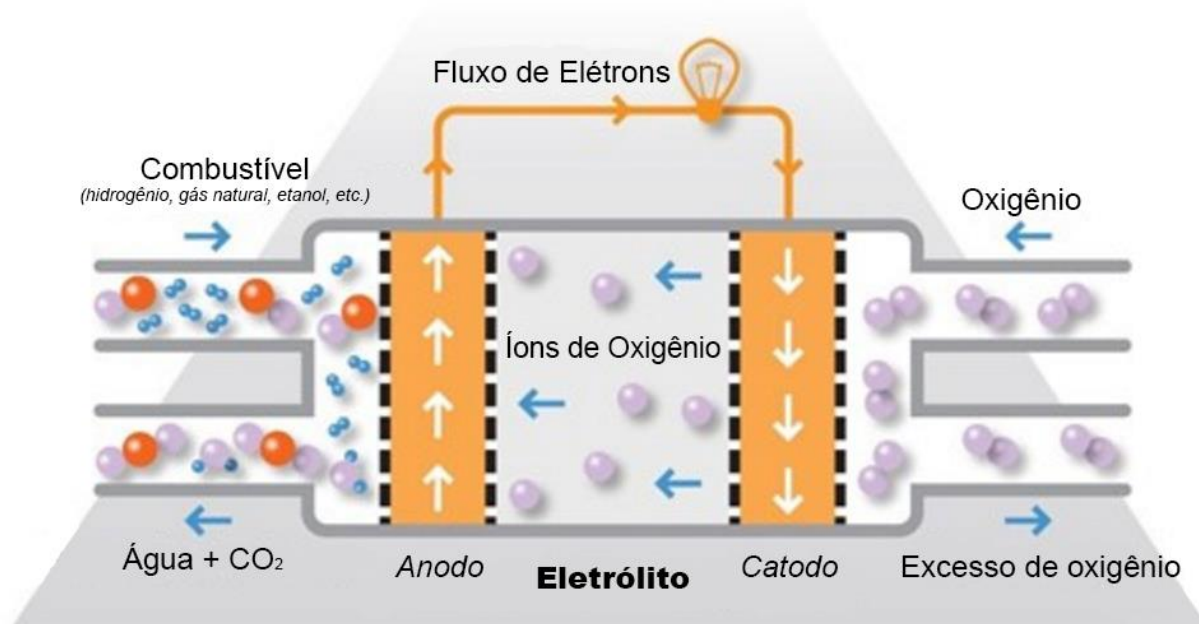
Com base em valores tabelados e corrigindo esses valores para uma temperatura de funcionamento da célula de 1100 K (827 °C), tem-se que a energia de Gibbs e a entalpia são estimadas em -185 kJ/mol e -253 kJ/mol, respectivamente. Consequentemente, a eficiência teórica estaria em torno de 73% [39]. Porém, este cálculo é bastante simplificado e deve-se levar em consideração outras condições de trabalho da célula e as propriedades dos materiais envolvidos para obter um valor mais condizente com a realidade. Ainda assim, a eficiência de uma CCOS possui valores estimados maiores que uma máquina térmica, pois esta possui perdas mecânicas que não ocorrem em uma CCOS.

Assim, o objetivo a ser alcançado é de obter uma célula a combustível cerâmica com eficiência de geração de energia elétrica superior aos valores atingidos por processos térmicos de combustão.

Nesse contexto, as CCOS se mostram como uma opção interessante, pois possuem baixas emissões de CO₂ quando utilizam combustível que contenha carbono em sua composição. Além disso, suas partes constituintes são fixas, diminuindo os ruídos durante seu funcionamento e podem ser usadas em aplicações domésticas, industriais, estações de geração de eletricidade e até veículos automotores [10] [37].

Resumidamente, o funcionamento das células a combustível de óxido sólido se baseia nas reações químicas entre o combustível e o gás oxidante que entram através dos eletrodos porosos (anodo e catodo), onde o eletrólito cerâmico que separa os eletrodos é denso e geralmente é um condutor de íons oxigênio. Deste modo, a estrutura de uma única CCOS é composta por um sanduiche de eletrólito em que os eletrodos estão em cada face desse eletrólito, como pode ser visto no esquema simplificado da Figura 6.

Figura 6: Funcionamento de célula a combustível de óxido sólido. Adaptado de [40].



Para que ocorra a produção de energia, o gás oxigênio é introduzido do lado em que está o cátodo, onde ocorre uma dissociação dos átomos oxigênio, reduzindo-os a íons O^{2-} . No lado do ânodo, é introduzido o combustível (podendo ser apenas gás hidrogênio ou outro combustível a base de carbono), que sofre uma dissociação e forma íons H^+ . O eletrólito transporta os íons oxigênio até a interface eletrólito/ânodo, reagindo com os íons H^+ e formando como produtos de reação um fluxo de elétrons, água, dióxido de carbono (dependendo do combustível) e calor [41]. O fluxo de elétrons é conduzido do ânodo para o cátodo por um circuito externo, dando origem a uma corrente elétrica.

Entre os tipos de células a combustível mais desenvolvidos atualmente, a célula a combustível de óxido sólido (CCOS) apresenta características que a torna bem mais vantajosa que os outros tipos de células, tais como a célula a combustível de eletrólito polimérico (CCEP), a célula a combustível de ácido fosfórico (CCAF), a célula a combustível de carbonato fundido (CCCF), como pode ser visto na Tabela 2. A CCOS possui um potencial excepcional para utilização em sistemas de geração de energia, devido a sua alta eficiência de conversão de energia que pode chegar até 65% [42].

Tabela 2: Características de diferentes tipos de células a combustível. Adaptado de [42].

	CCEP	CCAF	CCCF	CCOS
Eletrólito	Nafion	H ₃ PO ₄	Na ₂ CO ₂ -Li ₂ CO ₃	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃
Temperatura de operação (°C)	70-80	200	650-700	500-1000
Combustível	H ₂	H ₂	H ₂ , CO, CH ₄	H ₂ , CO, CH ₄
Energia (kW)	12,5	100	1000	100
Eficiência (%)	40	40	45	65

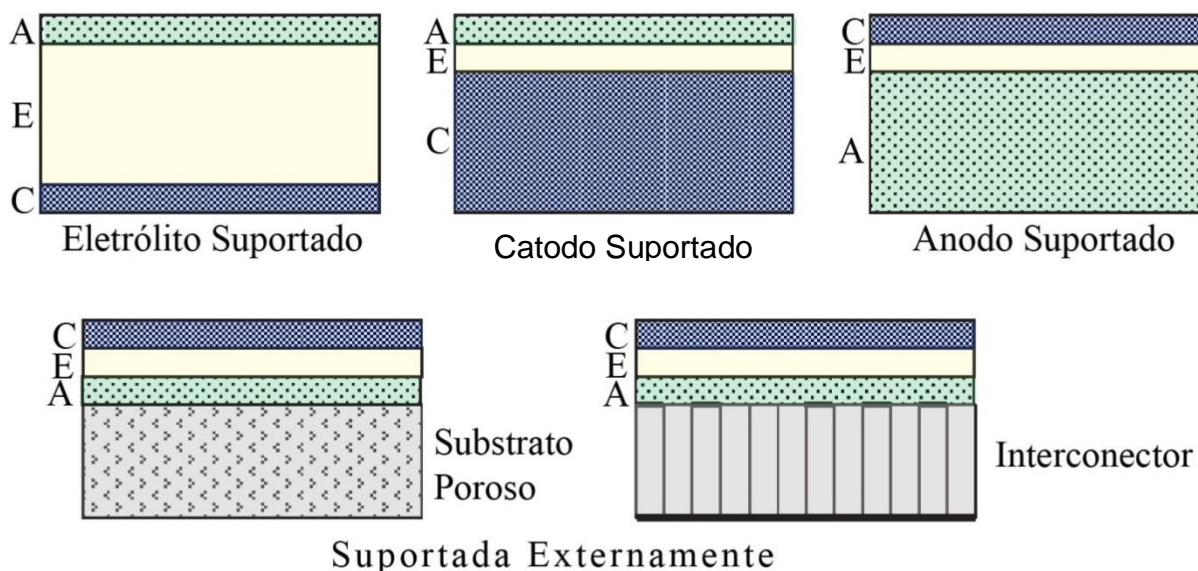
Devido às altas temperaturas de operações, o funcionamento das CCOS não está restrito a poucos combustíveis, portanto, são mais vantajosas devido a esta flexibilidade. Pode-se utilizar desde o gás hidrogênio puro, derivados de biomassa e até combustíveis formados por hidrocarbonetos, mesmo que ocorra emissões de CO₂, ainda assim a quantidade é reduzida quando comparada as emissões de motores a combustão [43]. No caso de combustíveis como gás natural e derivados de biomassa (como o bioetanol, entre outros), a produção pode ser feita tanto com um processo de transformação prévia do combustível em hidrogênio como alimentando o combustível diretamente na célula [44].

No Brasil, essa flexibilidade no uso do combustível se mostra relevante, devido ao programa nacional que incentiva a produção de bioetanol e a rede de distribuição já consolidada, viabilizando tecnicamente e economicamente a disseminação das CCOS's no mercado [44].

Por apresentar todos os seus componentes no estado sólido, o sistema de uma CCOS possui um design simples e de fácil manuseio [42]. Somam-se ainda a facilidade de acoplamento e empilhamento das células unitárias e a ausência de líquidos, evitando problemas de corrosão [43]. O design da célula unitária pode ser de diferentes configurações, onde basicamente um dos componentes da célula dá o suporte para todo o sistema (auto suportada) ou todos os componentes são apoiados em um suporte externo (suportadas externamente). Na configuração auto suportada, um dos componentes possui uma camada mais espessa e dá o apoio estrutural da célula, podendo ser do tipo eletrólito suportado, catodo suportado ou anodo suportado.

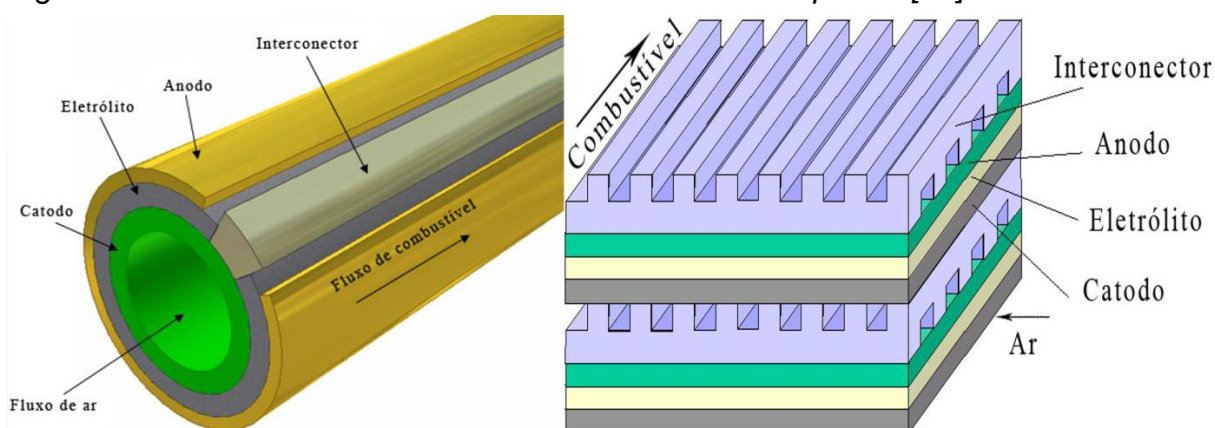
Na configuração com suporte externo, todas as partes da célula, são depositadas em camadas finas sobre um interconector ou um suporte poroso [45]. A representação dessas configurações pode ser vista na Figura 7.

Figura 7: Configurações de células unitárias de CCOS. Adaptado de [45].



Com relação ao formato de construção as células podem ser construídas nos formatos tubular ou planar. O formato tubular foi desenvolvido pela Siemens-Westinghouse e consiste de um tubo cerâmico em que o catodo é utilizado como suporte e os outros componentes da pilha são depositados sobre ele, na forma de filmes finos, pela técnica de deposição eletroquímica a vapor [45]. A vantagem desse design é de que as diferenças dos coeficientes de expansão térmica dos materiais envolvidos serão minimizadas, evitando a formação de trincas e delaminações. Além disso, a estrutura é vedada pelos próprios componentes, eliminando a necessidade de um selante [11]. A célula no formato planar consiste em eletrodos e eletrólitos planos, separados por interconectores delgados. As desvantagens desse sistema é o longo tempo necessário para aquecer e resfriar e a necessidade de uma vedação adequada para evitar a perda de gases [20] [45].

Figura 8: Célula unitária no formato tubular e no formato planar [45].



As células a combustível de óxido sólido ainda são vantajosas pela possibilidade da co-geração de energia, onde o calor excedente da produção de corrente elétrica pode ser utilizado como fonte em outros processos, tais como para substituir câmaras de combustão a gás e utilização em turbinas a vapor. Em um sistema integrado, a eficiência global pode chegar até 70%, reduzindo as emissões de CO₂ [42].

Em relação a temperatura de operação, as CCOS podem ser classificadas como de alta temperatura, com temperatura de operação maior que 800 °C ou de temperatura intermediária (< 800 °C). Como já mencionado, as células de alta temperatura podem ser associadas a turbinas a gás para aumentar sua eficiência elétrica. O interesse nas células de temperatura intermediária vem aumentando devido ao menor custo, maior estabilidade e durabilidade, e possibilidade de utilizar interconectores (metálicos) com menor resistência elétrica [42] [45].

As células a combustível de óxido sólido podem ser aplicadas em estação de geração de energia estacionária distribuída ou centralizada em indústrias, residências, comércios, hospitais, etc. Também podem ser aplicadas em sistemas móveis, inclusive para uso militar, ou como unidade auxiliar de potência para veículos de peso leve, e no Brasil existem pesquisas realizadas pela Embraer de aplicações em sistema emergencial e unidade auxiliar de potência em aeronaves [46].

2.3.1. Materiais para células a combustível de óxido sólido

Para o funcionamento correto das células a combustível de óxido sólido, os materiais utilizados devem atender a certos requisitos, devido às altas temperaturas de operação que estão envolvidas, tais como adequada expansão térmica, compatibilidade química, resistência a fadiga térmica, resistência a corrosão, estabilidade em atmosfera redutora e oxidante e propriedade condutora envolvendo íons e/ou elétrons [10] [47].

As atuais pesquisas de desenvolvimento das CCOS têm como objetivo diminuir a temperatura de operação para faixas em torno de 600-800°C, ou ainda menores. Esse objetivo pode ser alcançado com o desenvolvimento de novos materiais que alcancem a mesma eficiência energética em temperaturas inferiores ou melhorando os materiais atuais sem comprometer a eficiência, em temperatura de operação menor. Dentre os principais materiais que estão sendo pesquisados merecem destaque os compósitos cerâmica-metal (*cermets*) de óxido de cério com níquel ou ferro para o anodo, os óxidos mistos baseados em lantânio e estrôncio para o catodo e as soluções sólidas à base de céria dopada óxidos de gadolínio ou samário para o eletrólito [47].

Além desses, são extensivas as pesquisas para encontrar materiais adequados para o uso no interconector. Este é o componente que apresenta as maiores exigências e deve ter alta condutividade eletrônica, estabilidade tanto em atmosfera redutora como em oxidante, baixa permeabilidade a gases, expansão térmica próxima do eletrólito e dos eletrodos e ser quimicamente inerte com todos os outros componentes e com o material de contato elétrico. Os principais materiais usados são as cromitas de lantânio dopadas com íon de metais alcalinos terrosos ou com íons de metais de transição [10] [27] [11].

Alguns trabalhos de revisão [10] [27] [36] [37] [48] [49] relataram detalhadamente o uso dos materiais cerâmicos em células do tipo CCOS. Abaixo, estão apresentadas as principais características e materiais usados para os principais componentes das células CCOS.

Anodo

O anodo é a interface entre o combustível e o eletrólito e sua principal função é catalisar a reação do íon oxigênio O^{2-} com o gás combustível. Detalhadamente, suas principais funções são promover regiões para reações eletroquímicas catalíticas de oxidação de gás combustível com os íons provenientes do eletrólito; permitir a difusão do gás combustível para os sítios reativos da interface eletrodo/eletrólito (contorno de tripla fase) e a remoção dos produtos secundários; e, transportar para o interconector os elétrons gerados durante a operação [27].

O anodo deve conduzir o íon oxigênio para os locais de reação, assim como conduzir os elétrons resultantes da reação para o circuito externo. Então, para manter o bom desempenho, este eletrodo deve ter boa condutividade elétrica, alta atividade electrocatalítica, ser estável em atmosfera redutora, ter espessura mínima para evitar perdas por transferência de massa, a porosidade deve ser entre 20 e 40%, ter coeficiente de expansão térmica compatível com os outros componentes e promover reações de reforma interna dependendo do combustível utilizado [10] [50].

Além dos requisitos acima, por causa das altas temperaturas empregadas, o material de anodo deve manter a sua estrutura porosa, ou seja, não pode haver a sinterização do material durante sua operação [43]. Como o material está em uma atmosfera redutora e há a necessidade de que o material seja um bom condutor elétrico e tenha atividade catalítica, existe a possibilidade do uso de metais que não se oxidem a altas temperaturas, tais como níquel, cobalto ou metais nobres. Porém devido ao menor custo, o níquel é a escolha mais viável [11] [43].

A desvantagem do uso do níquel está na alta expansão térmica que este apresenta e na sinterização na temperatura de operação da célula, reduzindo a porosidade necessária para o anodo [11]. Para contornar estes problemas, é feito um compósito entre o metal e uma cerâmica, chamado de *cermets*, formando uma estrutura controlada para maximizar os pontos de contato metal/cerâmica, aumentando a área de reação. A seleção do material cerâmico deve considerar a diferença de sinterabilidade e de coeficiente de expansão térmica entre ele e o metal [43].

Os *cermets* mais comuns são constituídos por níquel e zircônia estabilizada com ítria (YSZ), tendo como características: baixo custo, estabilidade em atmosfera redutora e em altas temperaturas e coeficientes de expansão próximos aos dos demais componentes [10]. Nestes *cermets* o níquel é impedido de sofrer sinterização, o coeficiente de expansão térmica é reduzido e a aderência entre o eletrodo e eletrólito é melhorada. Uma das principais desvantagens desse material é a deposição de carbono quando combustíveis de hidrocarbonetos são utilizados, levando a formação de grafite nas partículas de Ni que destroem o anodo [27] [50]. Para contornar esse problema, outros *cermets* estão sendo investigados, tais como Ru/GDC, Ni/GDC e Cu/SDC, em temperaturas entre 500 e 800°C [11].

Catodo

O catodo é o eletrodo que estará em contato com a atmosfera oxidante e o eletrólito. Suas principais funções são catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução [27]. De modo geral, a função é reduzir e ionizar o oxigênio, possibilitando a passagem dos íons através do eletrólito para que estes se combinem com o hidrogênio presente no anodo.

Além da necessidade de ser facilmente fabricado a um baixo custo, o catodo deve atender a alguns requisitos para um bom desempenho. Tais requisitos são: diferenças mínimas entre os coeficientes de expansão térmica entre os componentes da célula; estabilidade química, de fase e microestrutural durante a operação da célula; microestrutura estável, mas porosa durante todo o funcionamento da célula; compatibilidade e reatividade mínima com o eletrólito e o interconector; alta atividade catalítica para reduzir o oxigênio e ser estável em atmosferas altamente oxidantes; e, alta condutividade elétrica mista, sendo maior a condutividade eletrônica [10] [27] [11].

A escolha do material adequado para uso em catodos depende principalmente da temperatura de operação da célula e do material cerâmico do eletrólito. Além disso, o material do catodo deve proporcionar uma estrutura porosa, porém interconectada, que deve viabilizar uma rápida transferência de massa tanto para reagentes quanto para produtos gasosos. Os materiais mais empregados em catodos são a manganita

de lantânio dopada com estrôncio (LSM), a ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF) e a cobaltita de samário dopada com estrôncio [10].

Estes materiais possuem estrutura perovskitas do tipo ABO_3 e o mais utilizados destes são as cerâmicas de LSM, onde os íons dos sítios A são substituídos por estrôncio [27]. Em temperaturas de operação mais elevadas, este material atende aos requisitos necessários, pois seu coeficiente de expansão térmica (aproximadamente $11,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [37]) é próximo ao dos eletrólitos de YSZ. O LSM também possui alta estabilidade térmica e alta atividade catalítica nas reações de redução do oxigênio em temperaturas acima de 800°C , sendo o catodo favorito para aplicação em CCOS de altas temperaturas [50]. Para operar em temperaturas intermediárias, entre 600 e 800°C , catodos alternativos, como as cobaltitas de lantânio dopadas com estrôncio e ferro, e seus compósitos com céria dopada com íons de terras raras, são materiais mais atrativos.

Eletrólito

Os eletrólitos sólidos são compostos nos quais ocorre condução iônica e podem ser aplicados em diversos dispositivos, tais como sensores, medidores de oxigênio e baterias. Nas células a combustível de óxido sólido, o eletrólito é o componente responsável por conduzir o íon oxigênio (O^{2-}) do catodo até o anodo. Os eletrólitos sólidos são mais vantajosos que os líquidos, pois sua vida útil é mais longa, o intervalo de temperatura de operação é maior, têm alta estabilidade, podem ser submetidos a miniaturização e suas propriedades podem ser moduladas mediante processamento [11].

As principais funções do eletrólito são separar os reagentes, bloquear toda corrente eletrônica para que flua apenas no circuito externo e promover a condução dos portadores de carga iônicos, fornecendo uma corrente iônica interna que deve balancear a corrente eletrônica do circuito externo [27].

Para desempenhar de forma correta as suas funções, o material do eletrólito deve apresentar certas propriedades: devem ser isolantes eletrônicos e apresentar alta condutividade iônica; devem ser estáveis quimicamente tanto em atmosfera redutora como em atmosfera oxidante, inclusive nas altas temperaturas de operação

a que são submetidos; devem ser impermeáveis aos gases; e, apresentar o coeficiente de expansão térmica próximo ao dos eletrodos [50]. A elevada temperatura de operação das CCOS é uma barreira para o seu desenvolvimento e aplicação, pois aumenta o custo de operação, diminui a vida útil da célula e limita as opções de materiais [51].

O material mais utilizado e desenvolvido tecnologicamente para eletrólitos é o óxido de zircônia estabilizada com 8% em mol de óxido de ítria (YSZ), $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$. A zircônia na fase cúbica apresenta uma maior condutividade iônica e também uma melhor estabilidade mecânica quando comparado com as fases monoclinica e tetragonal, portanto a adição do óxido de ítria tem como objetivo estabilizar a fase cúbica da zircônia a partir da temperatura ambiente. Para diminuir as perdas de desempenho associadas à alta resistência ôhmica da YSZ, especialmente abaixo de 800 °C, filmes de YSZ com espessura variando entre 5 e 20 μm costumam ser depositados sobre o anodo [52].

Além deste material, outros materiais têm sido adotados como eletrólitos por ter condutividade iônica maior que a da YSZ na mesma temperatura de operação, tais como os materiais a base de céria dopada com algum elemento de terras raras (gadolínio e samário, por exemplo) e os óxidos de bismuto estabilizados, porém não apresentam a mesma estabilidade química da YSZ [10] [11] [52].

Eletrólitos a base de óxido de cério (céria) dopado com óxidos de gadolínio, samário ou cálcio apresentam condutividades maiores que os eletrólitos a base de zircônia, mas tendem a desenvolver condutividade eletrônica em atmosfera redutora (como resultado da transformação $\text{Ce}^{+4} \rightarrow \text{Ce}^{+3}$). Os óxidos de bismuto apresentam elevada condutividade iônica e alta reatividade, mas são facilmente reduzidos e têm baixa resistência [10].

2.4. Eletrólitos a Base de Céria

O crescente interesse nas células a combustível de óxido sólido vem acompanhado da necessidade de encontrar e desenvolver materiais que atendam aos requisitos exigidos para o uso nesse dispositivo. A zircônia estabilizada com ítria foi uma das cerâmicas mais cogitadas para o uso como eletrólito sólido, porém, possui

condutividade elétrica limitada e necessidade de alta temperatura de operação [53]. A condutividade dos íons de oxigênio da zircônia estabilizada com ítria é acima de $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$, a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [54]. Quando essa temperatura é muito alta, as várias regiões de interface (eletrodo-eletrólito, eletrodo-interconector, eletrólito-interconector) sofrem uma redução na eficiência e estabilidade da célula [53].

Para melhorar a performance das células a combustível de óxido sólido é necessário desenvolver novos eletrólitos de óxido sólidos, caracterizados por uma condutividade iônica suficientemente alta sem um patamar muito alto de temperatura de operação. Além de possuir uma boa estabilidade química e propriedades termodinâmicas adequadas (tal como, coeficiente de expansão similar ao do eletrodo) [54].

Neste cenário, os eletrólitos sólidos de céria dopada se mostram como bons candidatos devido a sua alta condutividade iônica, baixa energia de ativação e boa estabilidade química independente da temperatura de operação até a temperatura de fusão [55]. O dopante que se mostra mais interessante nos eletrólitos a base de céria é o gadolínio. O aumento da condutividade iônica do eletrólito devido a incorporação do gadolínio (entre 10 e 20% de gadolínio [55]), em temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, é consistentemente maior que a condutividade de um eletrólito de zircônia estabilizada com ítria [56]. Portanto, devido a alta condutividade iônica com baixa energia de ativação e temperatura de operação mais baixas, os eletrólitos sólidos à base de céria dopada com gadolínio se mostram ideal para uso em células a combustível de óxido sólido, com baixa ou intermediária temperatura de operação [57].

2.4.1. Estrutura cristalina

Os elementos denominados de “terras-raras” são os quatorze elementos que seguem o lantânio na tabela periódica, ou seja, os lantanídeos. Diferentemente do que a nomenclatura pode sugerir, são elementos abundantes e relativamente fáceis de encontrar na litosfera. O cério é o lantanídeo mais abundante [58].

O cério é a única espécie tetrapositiva das terras raras suficientemente estável para subsistir em soluções aquosas ou em compostos sólidos, devido a sua configuração eletrônica ser semelhante a de um gás nobre ($[\text{Xe}]4f^0$) [59]. Na forma de

dióxido de cério (CeO_2) puro, também chamado de céria, este material é branco e pode ser obtido pela calcinação em ar ou meio que contém oxigênio do hidróxido $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ou qualquer dos vários sais precursores de cério, sendo um óxido relativamente inerte [58].

A estrutura cristalina do dióxido de cério é cúbica do tipo fluorita e permanece estável desde a temperatura ambiente até a sua temperatura de fusão, que é de 2400 °C [60]. A estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita tem grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, e número de coordenação para o cátion igual a 8 e para o ânion igual a 4, deste modo, os cátions Ce^{4+} formam uma rede cristalina cúbica de face centrada com os íons O^{2-} ocupando sítios tetraedrais [61].

É possível produzir soluções sólidas a base de céria sem alterar drasticamente a sua estrutura cristalina original, através da incorporação de outros elementos de terras raras [60]. Com a adição desses elementos à estrutura da céria pura, ocorre uma compensação de cargas, gerando vacâncias de oxigênio [59], onde a mobilidade dessas vacâncias de oxigênio depende do tipo de dopante empregado [59]. As vacâncias de oxigênio contribuem para uma maior condução iônica e uma redução da energia de ativação, possibilitando que o óxido de cério se torne uma alternativa interessante para aplicação em células a combustível de óxido sólido [48].

2.4.2. Condutividade Elétrica

A céria pura (CeO_2) é um material condutor eletrônico, onde sua estrutura eletrônica pode ser descrita como a banda 2p ocupada de oxigênio e estados 4f e 5d vazios.

Em determinadas condições de temperatura e pressões parciais de oxigênio ($p\text{O}_2$), ocorre espontaneamente a formação de vacâncias de oxigênio, portanto, o óxido de cério puro é um semicondutor do tipo N e é caracterizado pelo desvio da estequiometria na rede do oxigênio, na forma de vacâncias. Assim, na presença de altas temperaturas e atmosfera redutora, ocorre a redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} [62]. A reação abaixo descreve a formação de defeitos:



Onde O_o^x , na notação de Kröger-Vink, representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina e $V_o^{\circ\circ}$ é a vacância de oxigênio duplamente ionizada.

Quando o CeO_2 é reduzido (com uma dopagem, por exemplo) ou exposto a condições de redução (atmosfera deficiente em O_2 e alta temperatura), os estados 4f são ocupados. Deste modo, a oxidação e redução dos níveis 4f consistem na distribuição de centros de íons Ce^{3+} e Ce^{4+} que se convertem facilmente entre si. Essa conversão entre Ce^{3+} e Ce^{4+} está relacionada com a capacidade de armazenamento e mobilidade do oxigênio e também do transporte de elétrons pelo material [63].

A condução eletrônica no óxido de cério pode ser atribuída a formação de pequenos polarons que se difundem quando um elétron “salta” de uma posição a outra, este mecanismo é chamado de “hopping” [63]. O polaron é a associação entre o portador eletrônico e sua polarização. Nada mais é, do que um defeito no cristal criado no momento em que um excesso de carga polariza ou distorce a rede em sua volta. Quando há uma associação fraca, tem-se o grande polaron, porém quando há uma dimensão linear menor que um parâmetro de rede, tem-se o pequeno polaron. Na céria não estequiométrica, no mecanismo do grande polaron, a distorção reduz a mobilidade do elétron, mas não o prende completamente, se comportando como cargas livres, mas com uma massa efetiva maior que um elétron livre [64]. No mecanismo do pequeno polaron, em alta temperatura, a condução elétrica ocorre pelo mecanismo de “hopping”, onde um elétron pula de um íon Ce^{3+} para vizinhança de um íon Ce^{4+} [65]. Quando pequenos polarons são formados e existe uma alta temperatura associada, há um aumento da mobilidade, portanto a condutividade eletrônica é dependente da temperatura [63].

No caso da condução iônica o mecanismo associado é proveniente de sucessivos “saltos” dos íons oxigênio em posições vacantes na estrutura cristalina. Em outras palavras, é necessária uma concentração de vacâncias de oxigênio para que ocorra a condução iônica de modo substancial nos materiais a base de céria. De modo geral, uma concentração maior de vacâncias de oxigênio é proporcional à um aumento da condutividade iônica do material [49].

A condutividade iônica (σ_i) é um processo termicamente ativado. Para que ocorra uma movimentação através da rede cristalina, sob a ação de um campo elétrico, o íon deve possuir energia térmica suficiente para vencer uma barreira de energia situada no meio de duas posições da rede. Essa dependência é expressa por uma equação do tipo Arrhenius:

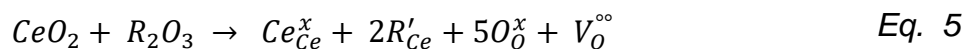
$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad \text{Eq. 4}$$

Onde, σ_0 , E_a , k e T são o fator préexponencial da condutividade, a energia de ativação do processo de condução, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta, respectivamente [66].

A energia de ativação possui duas contribuições, uma referente à mobilidade dos portadores e outra referente à energia de associação dos defeitos a qual deve ser fornecida para liberar as vacâncias de oxigênio tornando-as livres para participar do processo de condução [67].

Pode-se aumentar o número de vacâncias através da incorporação de elementos dopantes, onde ocorre uma substituição parcial do cátion da matriz por outro de valência diferente (aliovalente). É importante observar que deve haver uma distribuição homogênea do íon dopante, assim como do tipo utilizado e a sua concentração [49].

No momento que incorporamos os elementos dopantes, íons de terras raras, estes dão origem aos defeitos (vacâncias) que geram uma compensação de carga para manter a neutralidade elétrica na estrutura cristalina do material [68]. Ao inserirmos íons divalentes ou trivalente no sítio de cátions Ce^{4+} , através da dopagem, forma-se as vacâncias de oxigênio como pode ser visto na reação descrita a baixo:

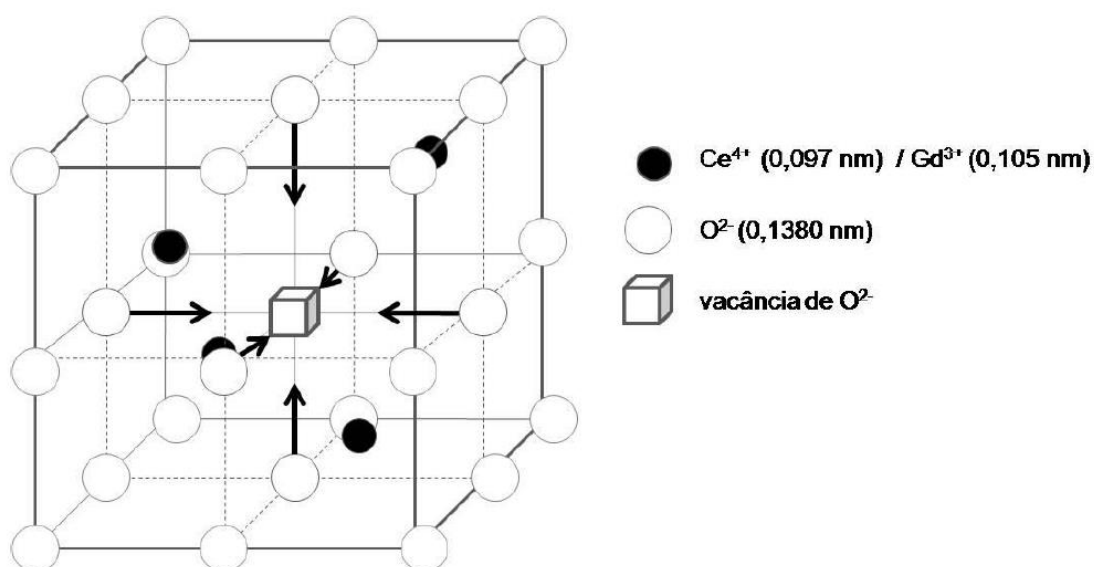


Onde Ce_{Ce}^x , na notação de Kröger-Vink, representa o íon de cério na sua posição normal da rede cristalina, R'_{Ce} representa a substituição do íon Ce^{4+} por um íon R^{3+} ,

O_o^x representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina e $V_o^{\circ\circ}$ é a vacância de oxigênio formada [69].

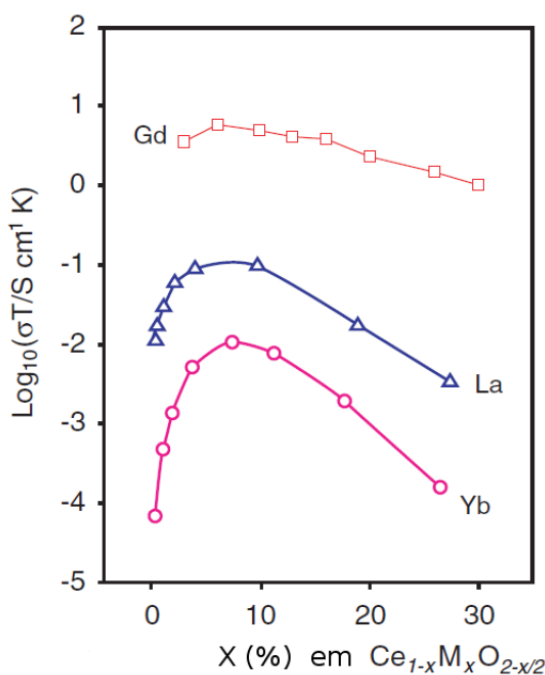
Na Figura 9 pode-se observar o modelo da estrutura de uma solução sólida quando gadolínia é incorporada à céria, onde os íons Gd^{3+} e Ce^{4+} ocupam o centro de oito pequenos cubos de maneira alternada. A vacância de oxigênio é representada pelo cubo branco ao centro e as setas representam os deslocamentos dos íons oxigênio [70]. A trajetória de menor energia acontece ao longo do vértice do cubo formado pelos sítios do oxigênio.

Figura 9: Estrutura cristalina da céria dopada. Adaptado de [70].



Entre outros fatores, a condutividade dos materiais a base de céria pode ser influenciada pelo tipo e concentração do dopante, como pode ser observado na Figura 10. O dopante deve ser escolhido de modo que o seu raio iônico, tenha um tamanho aproximado ao do cério (valor ideal é próximo a 1,04 Å) [71] e cause a menor modificação possível nos parâmetros de rede da céria, para que ocorra uma maximização da condutividade elétrica. Os íons mais comumente usados são gadolínio (Gd^{3+} , raio iônico de 1,053 Å), samário (Sm^{3+} , raio iônico de 1,079 Å) e ítrio (Y^{3+} , raio iônico de 1,019 Å) [70] [72].

Figura 10: Relação entre a condutividade iônica e o teor de diferentes dopantes, medido a aproximadamente (200 °C) [71].



Frequentemente, a célula unitária de uma solução sólida sofre uma contração ou expansão de acordo com o tipo e teor do dopante. Esta relação é linear e é conhecida como lei de Vegard. De acordo com esta lei, a variação nos parâmetros de rede da célula unitária com a dopagem é governada somente pelos tamanhos dos átomos ou íons ativos [72]. Portanto, haverá um raio iônico crítico para o dopante, de modo que o parâmetro de rede seja o mesmo do óxido não dopado e na qual a inclinação de Vegard seria zero [61].

Além disso, para a escolha do dopante deve-se levar em consideração o limite de solubilidade. Apesar da estrutura fluorita ser tolerante à incorporação de concentrações elevadas de dopantes, superiores a 40%, o limite de solubilidade é dependente de uma energia elástica (W) que é introduzida na rede devido à diferença entre os raios iônicos. Ao introduzir um soluto em uma solução sólida substitucional, ocorre uma alteração no parâmetro de rede (Δa), que se relaciona com a energia elástica, de acordo com a equação abaixo:

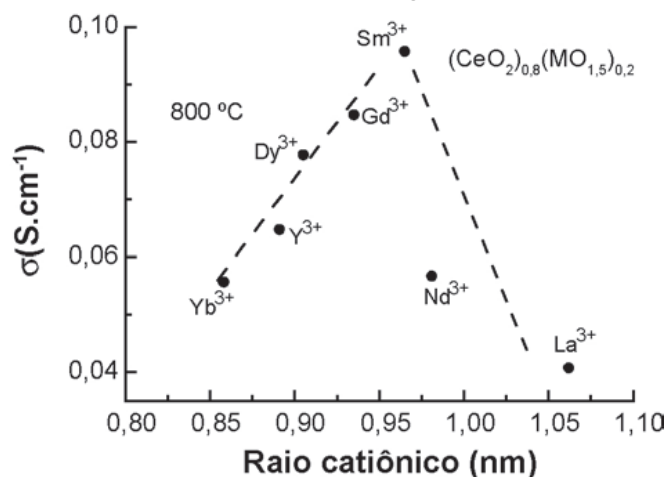
$$W = 6Ga_0(\Delta a)^2$$

Eq. 6

Onde, G é o módulo de cisalhamento, a_0 é o parâmetro de rede inicial e Δa é regida pela inclinação de Vegard para um dado soluto. Deste modo, se obterá uma maior solubilidade quando a relação linear de Vegard for de inclinação igual a zero [73].

Outro fator que pode influenciar a condutividade iônica pode ser a interação coulombiana entre a vacância de oxigênio e o cátion substituinte, dando origem a um defeito que atua como um dipolo elétrico e elástico, que aprisiona a vacância ao cátion do aditivo. O par impureza-vacância é responsável pela diminuição da condutividade para altos teores dos aditivos. Resultados experimentais [74] corroboram com a hipótese de que a maior interação entre os defeitos ocorre por meio de deformação elástica produzida na rede cristalina da céria, ou seja, quanto maior for a diferença entre o raio iônico da matriz e o raio iônico do dopante, mais interações do tipo impureza-vacância ocorreram. Portanto, as maiores condutividades iônicas são obtidas para os cátions substituintes com raio mais próximo ao do Ce^{4+} , como pode ser observado na Figura 11, são os cátions samário e gadolínio.

Figura 11: Condutividade iônica na céria em função do raio catiônico do aditivo [49].



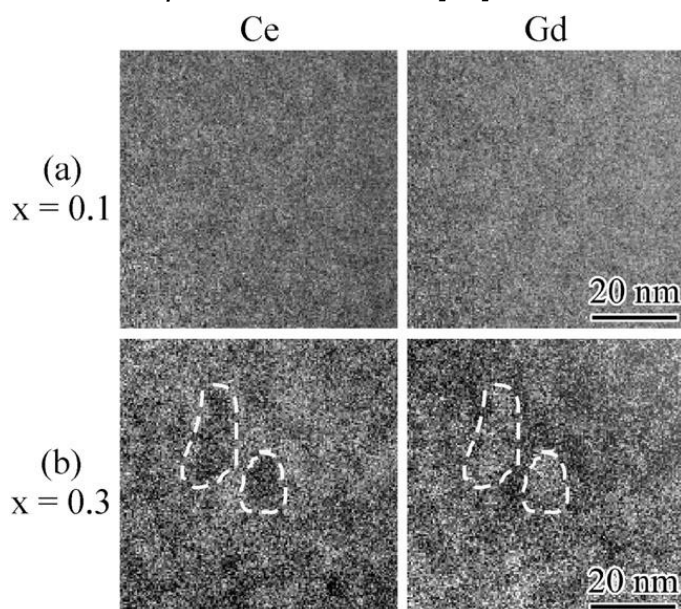
Além da interação entre as vacâncias de oxigênio e o cátion do dopante, outro fenômeno pode estar associado com a redução da condutividade iônica dos materiais a base de céria. Para pequenas adições de dopante na matriz de céria, a literatura [53] [74] [75], indica que a dopagem com samário e gadolínio apresentam melhor resultado de condutividade iônica, pois os cátions desses dopantes possuem raio iônico próximo ao da céria, e menor entalpia de associação [76]. Em concentrações maiores de dopantes, pode-se formar uma tensão local, que diminui a

difusividade através da matriz devido à distorção da estrutura cristalina e alto nível de desordem. Para minimizar essa distorção, ocorre a formação de micro e nanodomínios que impedem o movimento das vacâncias, e, portanto, podem impactar de maneira negativa a condução iônica [76] [77].

O estudo da formação de micro e nanodomínios vem crescendo nos últimos anos devido ao impacto que esse fator demonstra ter sobre a condutividade iônica dos materiais a base de céria, principalmente aqueles que são dopados com gadolínio. Ye et al. [78] analisou a microestrutura de sistemas de céria dopada com gadolínio, variando a composição da gadolínia entre 10 até 30 %. Através da observação de um leve desvio no parâmetro de rede e deslocamentos na matriz de estrutura fluorita, percebeu-se que com o aumento da concentração do dopante, aumentava-se as regiões com micro e nanodomínios.

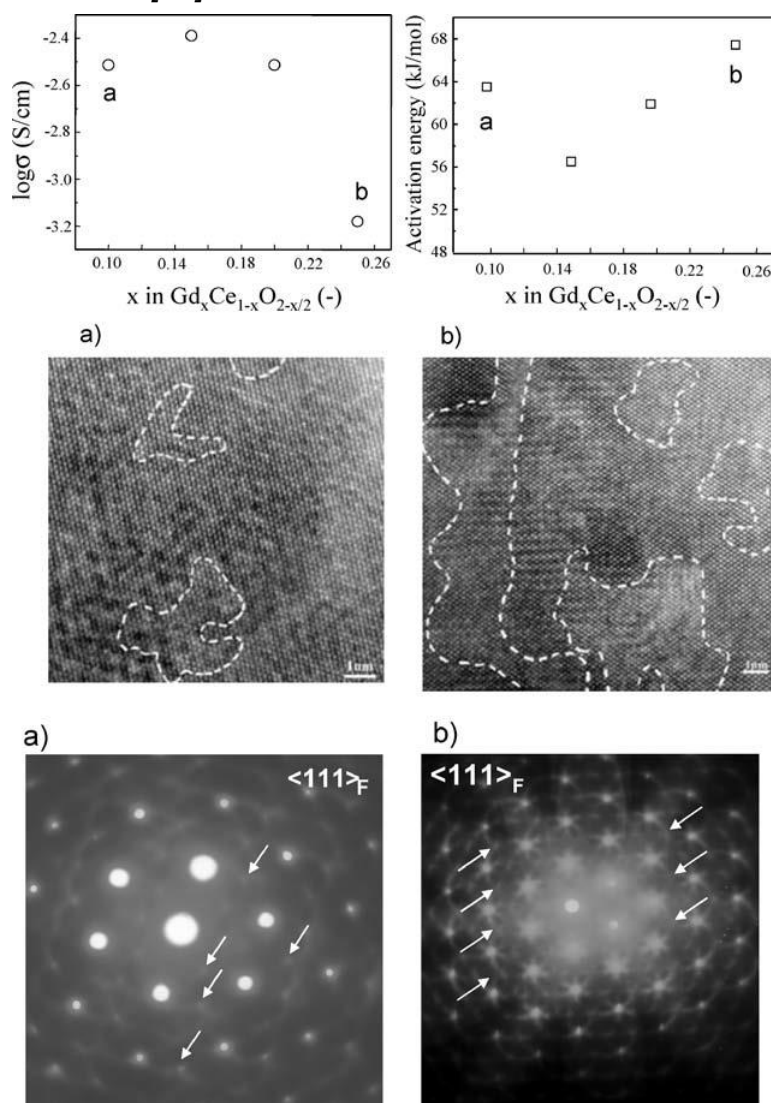
As regiões formadas pelos microdomínios não possuem composição homogênea, são formadas por uma concentração maior de gadolínio em comparação com a matriz. Comparando as amostras com concentrações diferentes de dopante, na amostra contendo apenas 10% de gadolínia não é relevante qualquer área com maior concentração de dopante que a matriz, como pode-se observar na Figura 12. Na amostra contendo 30% de gadolínio, observa-se áreas com maior densidade do dopante, correspondente ao microdomínio [78]. Deste modo, pode-se dizer que os micro e nanodomínios são essencialmente precipitados na céria dopada.

Figura 12: Regiões formadas por microdomínios [78].



Mori e Drennan [79] também estudaram a formação de microdomínios e as propriedades elétricas de eletrólitos a base de céria. As amostras foram dopadas com gadolínio de acordo com a composição $Gd_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$ ($x = 0,10, 0,15, 0,20$ e $0,25$). Entre os valores de condutividade e energia de ativação, a amostra contendo 15% de gadolínio foi a que apresentou melhores resultados, indicando que a mobilidade das vacâncias é melhorada neste sistema. A explicação para esse resultado está na formação de microdomínios, como pode ser observado na Figura 13. Comparando as amostras contendo 10% e 25% de gadolínio, observa-se que a formação dos microdomínios é mais pronunciada na amostra com maior quantidade de dopante, mesma amostra que apresenta os menores resultados em relação as propriedades elétricas.

Figura 13: Comparação entre as propriedades elétricas e a densidade de microdomínios formados [79].



Para manter a neutralidade elétrica, as vacâncias de oxigênio se tornam mais presentes nessa região, podendo ser aprisionadas e conseqüentemente gerar um ordenamento local. Esse ordenamento irá reduzir a mobilidade das vacâncias e reduzir a condutividade iônica [80]. Portanto, mesmo que a concentração de dopante numa região seja maior, não garante que naquela área ela será mais condutiva, devido ao ordenamento das vacâncias de oxigênio e também devido a associação dopante-vacância que irão reduzir a mobilidade das vacâncias.

Além disso, em toda a matriz de céria, haverá uma menor concentração de dopante, devido a segregação do mesmo em certas áreas. Como a origem das vacâncias de oxigênio provêm das impurezas adicionadas através da dopagem, haverá conseqüentemente menor concentração de vacâncias móveis pela matriz de céria [78].

O eletrólito a base de céria dopada com algum elemento de terras raras é um material policristalino, portanto, possui grãos onde o seu tamanho médio varia de acordo com a temperatura de sinterização. A região de interface entre dois ou mais grãos é denominada de região de contorno de grão e está diretamente relacionada com o tamanho médio de grão [81].

Existem algumas descontinuidades nessa região de contorno de grão, que promovem uma resistividade maior nessa área do que na área do interior do grão, portanto é importante entender como a densidade dos contornos de grão afeta a condutividade iônica dos eletrólitos a base de céria. Essa alta resistência do contorno de grão pode estar relacionada à segregação de impurezas ou dopantes, formação de fases secundárias, presença de poros, formação de fase vítrea durante a sinterização ou até mesmo um ordenamento local das vacâncias de oxigênio [82]. Esses problemas podem ser reduzidos utilizando-se reagentes de alta pureza por exemplo, ou utilizando a quantidade adequada de dopante para evitar a segregação do mesmo, ou até mesmo aumentando a temperatura de sinterização da cerâmica para promover o crescimento do grão [83].

Porém, essas alternativas para melhorar a condutividade relacionada ao contorno de grão devem ser usadas com cautela, já que podem implicar negativamente em outras propriedades, como é o caso da temperatura de sinterização. A temperatura e o tempo de sinterização estão diretamente relacionados ao crescimento do grão, onde o tamanho médio do grão irá aumentar com o

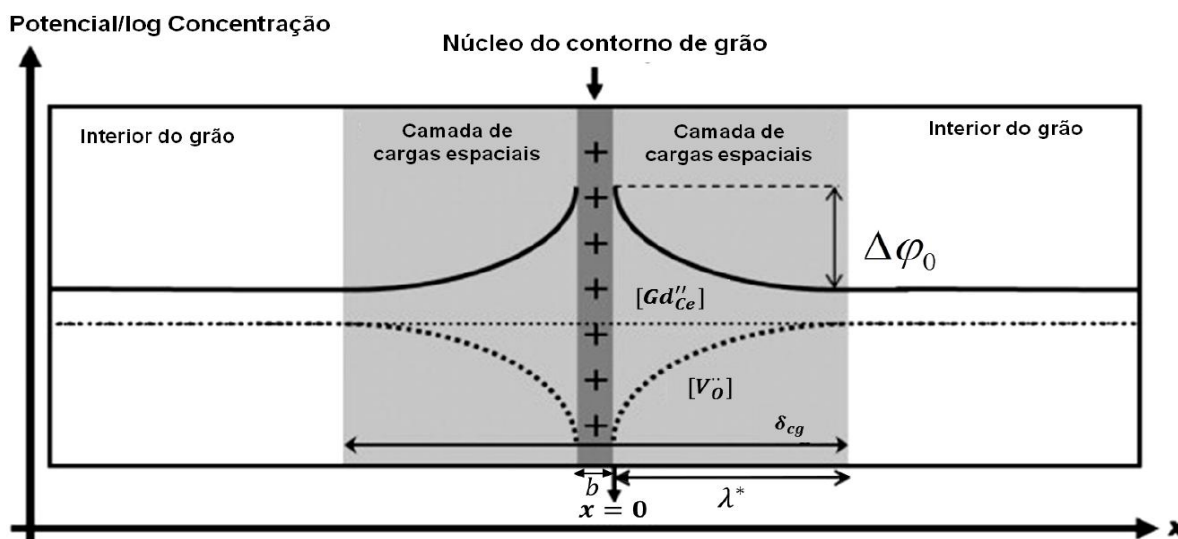
incremento da temperatura, e conseqüentemente, a densidade dos contornos de grão irá diminuir. A redução da densidade dos contornos de grãos, em condições ideais, é favorável para o aumento da condutividade iônica total, pois a alta resistência associada ao contorno é reduzida. Por outro lado, o aumento excessivo da temperatura de sinterização pode ser prejudicial a estabilidade das propriedades mecânicas do eletrólito [82].

Outro problema relacionado ao aumento excessivo da temperatura de sinterização está na dinâmica de crescimento dos grãos. Os grãos crescem heterogeneamente, e conseqüentemente, introduzem uma grande distorção no parâmetro de rede do grão. Para minimizar esta grande distorção, microdomínios com vacâncias ordenadas podem ser criados, afetando assim a condutividade iônica do material.

Existe uma dependência entre o tamanho de grão e a condutividade e energia de ativação dos materiais sinterizados à base de céria dopados com gadolínia. Mori *et al*, observaram que em geral, a condutividade reduzia com a diminuição do tamanho de grão, onde os menores valores de condutividade foram encontrados para um tamanho de grão entre 500 e 1000 nm. No entanto, para o material com tamanho de grão um pouco menor que 500 nm, houve um leve aumento na condutividade. Além disso, a energia de ativação diminui com a diminuição do tamanho de grão, pois a mobilidade dos íons de oxigênio foi maior para a amostra com menor grão [84].

A resistividade associada ao tamanho de grão era explicada anteriormente apenas pelo efeito da distribuição das camadas de cargas espaciais ao longo dos contornos de grão. A camada de carga espacial (Figura 14) é uma região que possui baixa concentração de vacâncias de oxigênio em comparação ao interior do grão [85]. Os íons dopantes e impurezas migram para essa região, enquanto as vacâncias de oxigênio se alocam no interior dos grãos, além da formação de defeitos associados que combinam a vacância de oxigênio com os cátions dopantes.

Figura 14: Representação da camada de cargas espaciais formadas no contorno de grão [86].



Deste modo, com o aumento da densidade dos contornos de grão, devido a redução do tamanho de grão, a influência da camada de carga espacial deveria aumentar, e conseqüentemente, aumentar a resistividade associada ao contorno de grão. Porém, se a redução do tamanho de grão for continuada, em algum momento, a camada espacial se sobreporia e a condutividade não iria diminuir. Haveria então uma transição gradual na condutividade e energia de ativação das amostras. Mori *et al* [84], observaram que dependendo da composição do material, essa transição gradual não ocorre, e, portanto, não é possível explicar a alteração na condutividade apenas pela teoria da camada de carga espacial, devendo haver outras contribuições microestruturais, tal como a formação de microdomínios, que também influenciam na alteração da condutividade das amostras.

Assim, a influência do tamanho de grão teria dois impactos sobre a condutividade do material. O primeiro seria que o efeito da camada de carga espacial levaria a uma redução da condutividade quando o tamanho de grão fosse reduzido. O segundo efeito seria que a densidade dos microdomínios reduziria com a redução do tamanho de grão e essa redução na formação de microdomínios poderia ajudar na melhora das propriedades eletrolíticas da amostra. Ou seja, para melhorar as propriedades eletrolíticas do material, deve-se encontrar o tamanho ideal de grão, através das condições de sinterização dos eletrólitos [87].

A temperatura de sinterização está fortemente relacionada com o crescimento de grão e formação de microdomínios, onde o crescimento do grão acontece devido ao fenômeno de coalescência entre grãos vizinhos, através do contorno de grão. A difusividade, agregação de domínios e segregação de dopantes e vacâncias de oxigênio, presentes nos contornos, aumentam, até que com a continuidade do processo de sinterização, os contornos de grão deixam de existir, e os microdomínios e dopantes/vacâncias segregados que estavam nos contornos, passam a existir no interior dos grãos [87].

Pode-se esperar que como a mobilidade dos átomos é exponencialmente proporcional a temperatura, indicando que ao reduzir a temperatura de sinterização (porém, diminui o tamanho de grão), a mobilidade do cátion dopante na céria diminui, e conseqüentemente, a segregação do dopante também diminui, dificultando a formação de microdomínios. Devido a este fenômeno, sugere-se [87] que as propriedades eletrolíticas podem ter melhorias através do controle cuidadoso da formação de microdomínios e tamanho de grão.

A porosidade presente no eletrólito também tem influência na condutividade do material, pois aumenta a distância percorrida pelos portadores para atravessarem o eletrólito, já que é necessário contornar o poro, e, além disso, a área da secção transversal disponível para passagem dos íons é reduzida [88]. Deste modo, a resistência total da amostra é maior em comparação com amostras mais densas, e, portanto, meios de densificação dos eletrólitos devem ser aplicados.

2.4.3. Métodos de Preparação

Para obter o produto final com tamanho de grão, porosidade e microestrutura adequada deve-se escolher adequadamente a composição, a concentração de dopante e as condições de processamento. O processamento cerâmico ideal deve resultar em um material de alta pureza química, homogeneidade química, alta sinterabilidade, melhor controle de distribuição granulométrica e de tamanho de partícula [89].

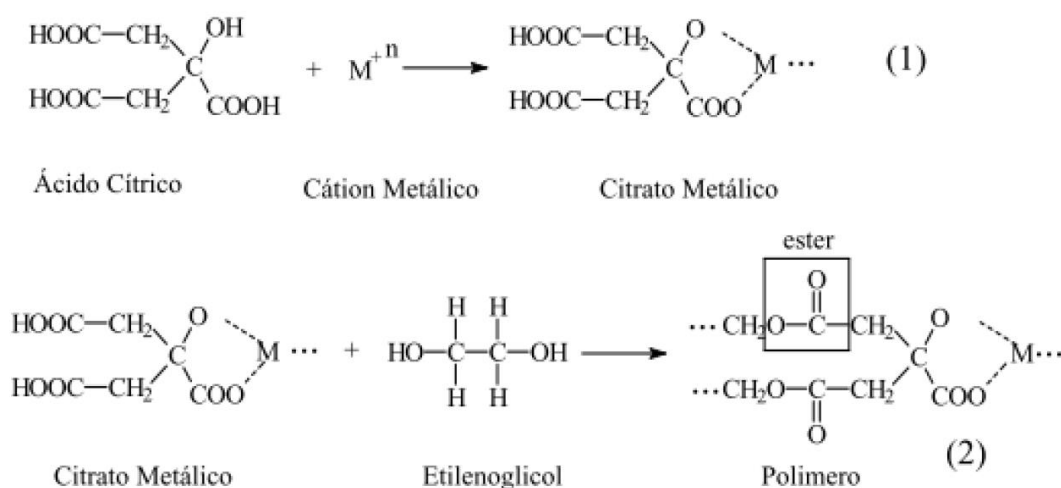
As técnicas de síntese baseadas em reações químicas conseguem obter o pó cerâmico com as características necessárias, onde as técnicas mais usadas são a de

combustão, co-precipitação, sol-gel, sais fundidos, hidrotérmica e precursores poliméricos [90]. Dentre estas técnicas, o método dos precursores poliméricos se mostra eficiente e de baixo custo ao mesmo tempo em que oferece materiais homogêneos, com pureza química, possibilidade do controle estequiométrico, boa sinterabilidade e produção de pós com cristalitos de dimensões nanométricas [91].

O método dos precursores poliméricos foi desenvolvido por Pechini, em 1967, e consiste na habilidade de ácidos α -hidroxicarboxílicos quelar íons metálicos, podendo ser poliesterificados com álcoois polihidroxilados, formando poliésteres. A metodologia mais comum baseia-se na dissolução de 1 mol do metal, na forma de nitrato previamente dissolvido em água e de 2 a 8 mols de ácido cítrico em um excesso de álcool polihidroxílico. Esta mistura é aquecida a temperaturas abaixo de 100°C e sob agitação constante até a formação de uma solução clara e homogênea [90] [91]. A remoção do solvente por evaporação não possibilita a cristalização, no entanto, é formada uma resina polimérica que contém os metais “presos” na rede polimérica. Após a calcinação desta resina os constituintes orgânicos são removidos restando apenas a composição cerâmica desejada [92].

Existem duas reações básicas envolvidas no método de Pechini (Figura 15): a quelação entre os cátions complexados e o ácido cítrico, levando a um citrato metálico; e a poliesterificação do quelato com o glicol em uma solução ligeiramente acidificada, levando à formação de uma resina poliéster [90] [92].

Figura 15: Reações envolvidas no método de Pechini [90].



Com o aquecimento a temperaturas moderadas ocorre a poliesterificação e remoção do excesso de água, resultando na resina polimérica. Com o aumento da temperatura, a solução torna-se mais viscosa, com formação de bolhas e espuma, acompanhada da mudança de cor até a gelificação, sem a formação de precipitado visível [92].

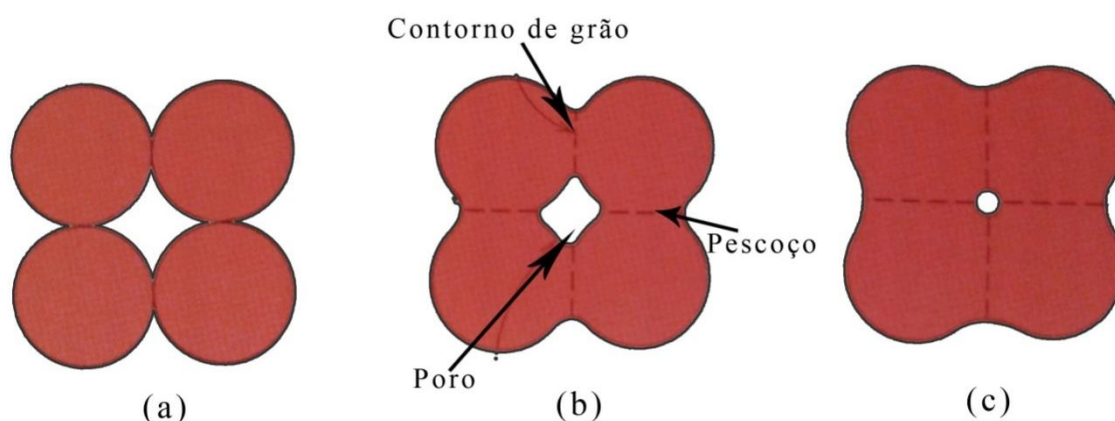
A calcinação que ocorre em torno de 300 °C, promove a oxidação dos cátions, retirando o material orgânico e nitratos envolvidos no processo de sínteses. A desvantagem do método dos precursores poliméricos está na impossibilidade de uma remoção completa do material orgânico nem com tratamentos térmicos a temperaturas mais altas [90].

2.4.4. Sinterização

No processo de materiais cerâmicos, em geral, existe uma etapa de processo termicamente ativada que garante a redução da porosidade e a integridade mecânica da peça preparada, acompanhada de contração nas suas dimensões: a sinterização.

Durante a sinterização, ocorre a coalescência das partículas de pó que se tocam, formando pescoços ao longo das regiões entre partículas adjacentes (Figura 16). Um contorno de grão é formado e os interstícios entre as partículas se tornam poros. Na medida em que a sinterização continua, os poros se tornam menores e a peça se contrai [81].

Figura 16: Mudança na microestrutura com a evolução do processo de sinterização. (a) partículas após a prensagem, (b) coalescência das partículas e formação de poros e (c) com o avanço da sinterização os poros mudam de tamanho e forma [81].



A sinterização ocorre abaixo da temperatura de fusão do material e a sua força motriz é a redução na área superficial total das partículas. O processo de sinterização é influenciado principalmente pela temperatura e tempo, tamanho e distribuição de tamanho de partículas e poros, homogeneidade da mistura, composição do material incluindo a presença de aditivos, atmosfera de sinterização e pressão de compactação [81] [89].

Como mencionado anteriormente, os eletrólitos usados em CCOS devem possuir uma alta densidade e ter condutividade apenas iônica. Apesar dos eletrólitos a base de céria se mostrarem muito eficientes em menores temperaturas de operação das células, as soluções sólidas de céria apresentam dificuldades quanto à etapa de sinterização.

As temperaturas geralmente empregadas para atingir a homogeneidade química e densificação adequada das soluções sólidas de céria estão entre 1400 e 1600 °C [93]. O emprego de altas temperaturas é desvantajoso, pois promove um rápido crescimento de grão, altos custos em equipamentos e consumo de energia. Além disso, a alta temperatura de sinterização promove a redução parcial do cério de Ce^{4+} para Ce^{3+} dando origem a uma condutividade eletrônica indesejada e surgimento de microtrincas [90] [94].

Para contornar esses problemas, a sinterização pode ser melhorada através da redução do tamanho da partícula ou com a incorporação de um aditivo que melhore a sinterabilidade dos eletrólitos de CGO [90]. A preparação de pós de céria com tamanhos ultrafinos tem sido muito estudada, no entanto, o estudo do uso de aditivos de sinterização ainda é escasso. A desvantagem dos pós ultrafinos está na necessidade de ainda precisar de temperaturas em torno de 1200 °C para densificação da céria [95].

Deste modo, a co-dopagem das soluções sólidas à base de céria com óxidos de metais de transição, podendo atuar como aditivos de sinterização, tem sido realizada a fim de auxiliar o processo de sinterização. Para atuar como aditivo de sinterização o óxido de metal de transição deve ser capaz de melhorar a sinterabilidade através da formação de uma fase líquida [94]. Basicamente, o mecanismo consiste na fase líquida molhar os grãos sólidos por meio de uma força capilar que aproxima as partículas e promove a densificação [96].

Kleinlogel e Gaukler [95] mostraram que uma concentração entre 0,5 e 2% mol de Co_3O_4 , usado como aditivo de sinterização, é eficiente para atingir 99% de densificação em temperaturas abaixo de 1000 °C para a composição de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$. Resultados semelhantes foram obtidos usando CuO , NiO , Mn_2O_3 e Fe_2O_3 em concentrações iguais e inferiores a 2% mol.

2.5. Estudo das propriedades elétricas

O papel da microestrutura nas propriedades dos materiais, inclusive nas propriedades elétricas, é de grande importância, como já foi comentado anteriormente. Dentre as características microestruturais, a contribuição de grãos e contornos de grãos para a condutividade elétrica de cerâmicas policristalinas são de grande relevância. Tendo em vista que ambas as contribuições estão em série, e que a condutividade do contorno de grão é baixa, temos que a condutividade total resultante é menor. Deste modo, a redução da resistividade do contorno de grão se faz necessário, assim como, entender a relação da energia de ativação dos grãos com a diminuição da temperatura. Portanto, é importante analisar separadamente os efeitos de grão e contorno de grão, pois seus processos de difusão dos portadores de cargas são diferentes, dando origem a diferentes fenômenos de relaxação que podem ser analisados por técnicas de corrente alternada, como a espectroscopia de impedância [27] [97].

A espectroscopia de impedância é uma técnica muito útil para quem necessita caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e até mesmo dielétricos) e dispositivos eletrônicos [52]. Esta técnica consiste em colocar a amostra a ser analisada entre dois eletrodos e aplicar um estímulo elétrico, observando a resposta resultante. O estímulo elétrico mais comum é uma tensão alternada do tipo senoidal, sendo medidas as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. O espectro de impedância para o dispositivo formado com a amostra e os dois eletrodos é um gráfico composto pela parte real e a parte imaginária da impedância, onde a faixa de frequência (aumentando da esquerda para a direita) pode ir de 10 μHz até 32 MHz [52].

A espectroscopia de impedância começou a ser aplicada no estudo de eletrólitos sólidos por Bauerle em 1969 e atualmente é uma técnica padrão para a caracterização dos eletrólitos sólidos, sempre acompanhada por outras técnicas de caracterização, tais como difração de raios X e microscopia eletrônica. Na espectroscopia de impedância pode-se avaliar os constituintes microestruturais de um material separadamente quando estes têm diferentes respostas em um determinado domínio de frequências, pois vários processos (reações nas interfaces eletrólito/eletrodo ou transporte de massa, por exemplo) no interior dos grãos e através dos contornos de grão nos eletrólitos sólidos têm diferentes constantes de tempo e podem ser separados no domínio de frequência. Deste modo, há a possibilidade de se estudar separadamente as diferentes contribuições ao comportamento elétrico devido aos diferentes elementos microestruturais como grãos, contornos de grãos, segundas fases e poros, presentes nos materiais [98].

Nas medidas de impedância o potencial aplicado é dado pela Eq. 7 e a resposta do sistema é uma corrente senoidal de mesma frequência angular ω , mas com diferenças em amplitude e fase em relação ao sinal aplicado [99]. A corrente é representada pela Eq. 8.

$$V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t) \quad \text{Eq. 7}$$

$$I(t) = I_{m\acute{a}x} \exp(j\omega t + j\varphi) \quad \text{Eq. 8}$$

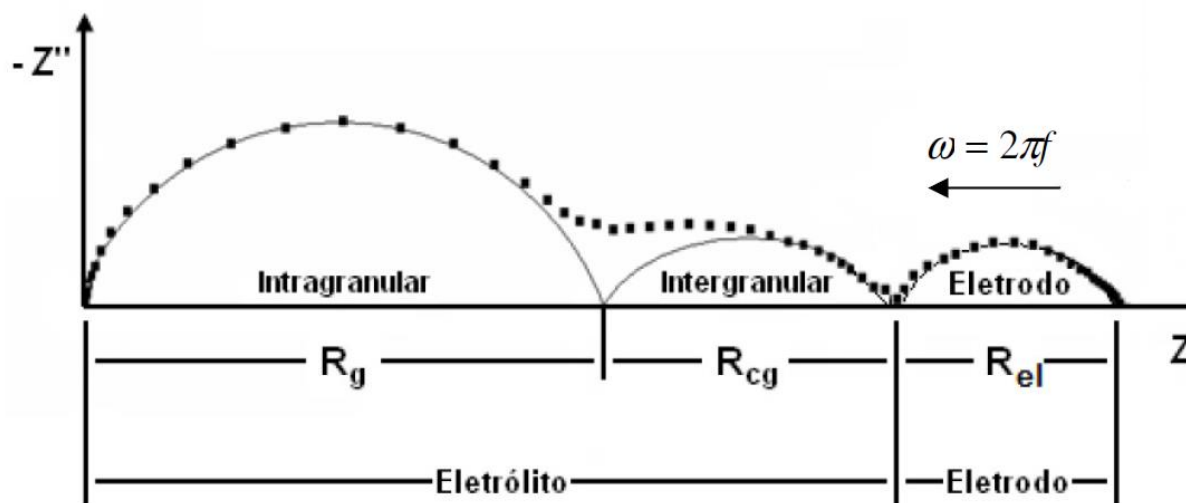
Onde φ é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente.

A impedância de um circuito é definida pela razão entre a voltagem e a corrente que atravessa o circuito e pode ser escrita conforme a Eq. 9.

$$Z^*(\omega) = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) = Z' + jZ'' \quad \text{Eq. 9}$$

Onde $\text{Re}(Z)$ é a parte real, $\text{Im}(Z)$ é a parte imaginária da impedância Z e j é o operador imaginário $\sqrt{-1}$.

Figura 17: Representação de um diagrama de impedância ideal [99].

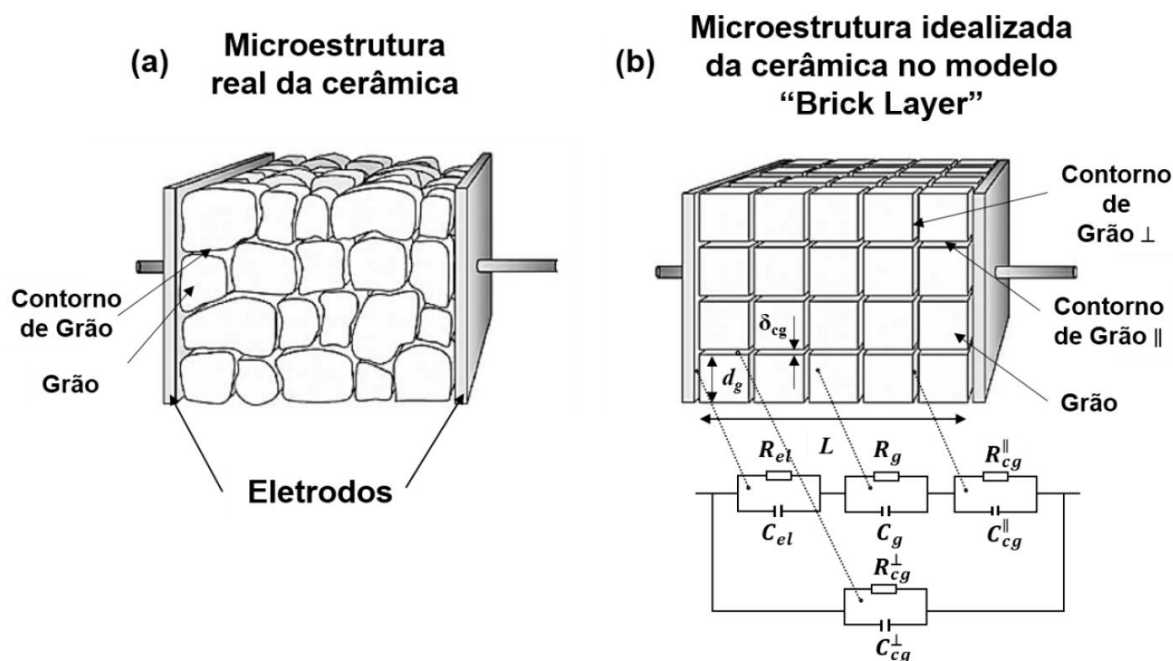


Um diagrama de impedância ideal pode ser observado na Figura 17. Ele é construído com o componente imaginário da impedância ($-Z''$) em função do componente real (Z'). Quando Bauer realizou seus experimentos, ele demonstrou que para uma cerâmica policristalina o diagrama é constituído por três semicírculos. O primeiro semicírculo na região de altas frequências representa a resistência do grão, o segundo semicírculo na região de frequência intermediárias representa as resistências na interface do eletrólito (contorno de grão) e o semicírculo na região de baixas frequências representa as resistências na interface eletrólito-eletrodo [99].

Para análise e interpretação das medidas na técnica de espectroscopia de impedância, utiliza-se a representação de circuitos elétricos que representam os processos ou fenômenos físicos ou químicos envolvidos. Nos materiais cerâmicos, pode-se montar arranjos de elementos de circuito (resistências e capacitâncias) para serem associados às contribuições dos grãos e dos contornos de grãos, como é o caso do modelo *brick-layer* (BLM) (camada de tijolos), muito utilizado para representar materiais cerâmicos [86] [100].

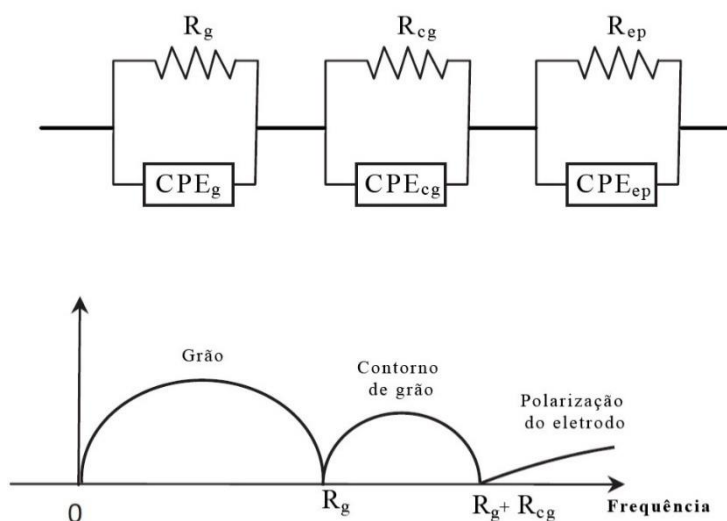
No modelo de camada de tijolos, é feita uma aproximação da microestrutura real de uma cerâmica, onde o arranjo é constituído por grãos cúbicos idênticos (de tamanho d_g) orientados paralelamente ao campo elétrico, separados por contornos de grão com espessura δ_{cg} e que são orientados paralelamente ou perpendicularmente às interfaces do eletrodo.

Figura 18: Representação de um modelo de camada de tijolos [86].



A partir do modelo idealizado, é possível representar um circuito equivalente para o cálculo da condutividade, considerando a contribuição de cada parte, e obter a resposta representada na forma de um diagrama de impedância, como poder ser visto na Figura 19.

Figura 19: Representação esquemática do modelo Brick Layer (BLM) (camada de tijolo) [100].



Com base nas informações dadas pelo diagrama de impedância podemos obter informações sobre resistência, capacitância, frequência no ponto de máxima amplitude e ângulo de descentralização em relação ao eixo real [43] [98] [99].

A partir de medidas de espectroscopia de impedância podemos determinar a resistência elétrica (R) das cerâmicas e com base nas Eq. 10 e Eq. 11 calcular os valores de resistividade elétrica (ρ) e condutividade elétrica.

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad \text{Eq. 10}$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde L é a espessura e A é a área seccional da amostra.

Com o ajuste dos circuitos equivalentes, é possível calcular a condutividade do grão e do contorno de grão de uma amostra homogênea com espessura L e área de eletrodo A . Deste modo, a partir do valor da resistência e do fator geométrico (L/A) das amostras, os comportamentos elétricos associados ao grão e ao contorno de grão podem ser expressos pelas Eq. 12 e Eq. 13.

$$\sigma_G = \frac{L}{A \cdot R_G} \quad \text{Eq. 12}$$

$$\sigma_{CG} = \frac{L}{A \cdot R_{CG}} \quad \text{Eq. 13}$$

Pode-se relacionar a dependência da condutividade elétrica com a temperatura através da equação de Arrhenius, Eq. 14.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad \text{Eq. 14}$$

Onde σ_0 é o fator pré-exponencial, E_a é a energia aparente de ativação para o processo de condução, K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

A condutividade elétrica total (Eq. 15) será dada pela soma das contribuições de todos os portadores de carga presentes no material. No caso dos materiais sólidos a condutividade elétrica total será dada pela soma da condutividade eletrônica (σ_{el}) e da condutividade iônica (σ_{ion}), de acordo com a equação. Porém, nos eletrólitos sólidos a condutividade eletrônica deve ser desprezível (com exceção da céria em atmosferas redutoras e altas temperaturas), ou seja, a condutividade elétrica total deve ser apenas devida a condutividade iônica [99].

$$\sigma_T = \sigma_{el} + \sigma_{ion} \quad \text{Eq. 15}$$

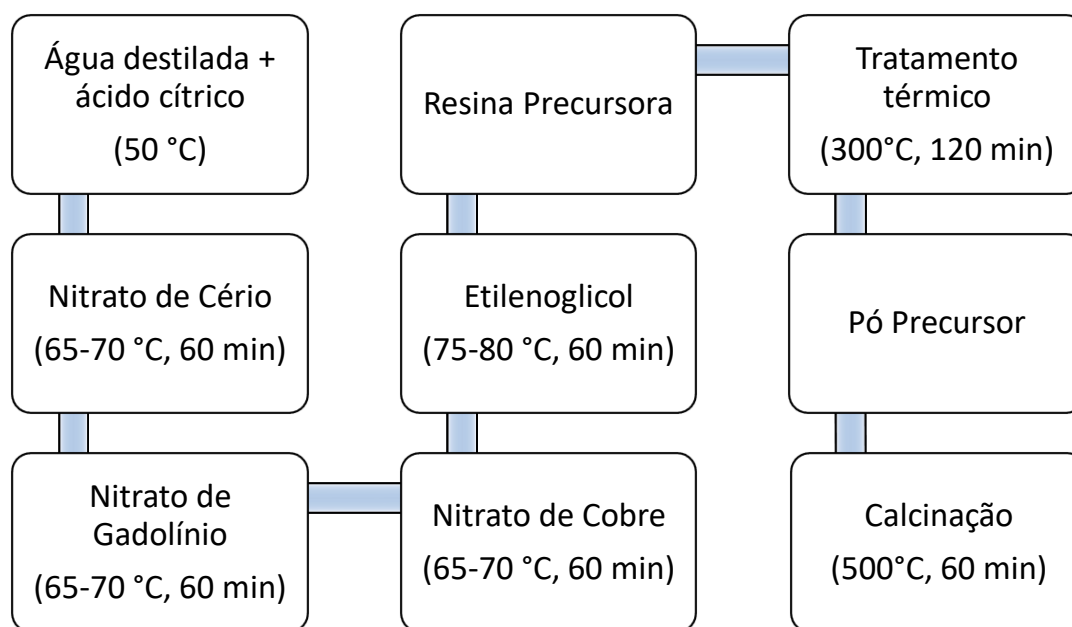
A condutividade total pode ser calculada levando-se em consideração as contribuições do grão e do contorno de grão, conforme a Eq. 16.

$$\frac{1}{\sigma_T} = \frac{1}{\sigma_G} + \frac{1}{\sigma_{CG}} \quad \text{Eq. 16}$$

3. METODOLOGIA

Para o cumprimento dos objetivos propostos no presente trabalho foram preparados pós de céria dopada com diferentes teores de gadolína, de acordo com a composição $Ce_{0,99-x}Gd_xCu_{0,01}O_{2-\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25$ e $0,3$) e co-dopada com 1% em mol de CuO, que atua como aditivo de sinterização [12]. Os pós foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini), seguindo a rota de síntese ilustrada na Figura 20.

Figura 20: Rota de síntese para obtenção dos pós de céria dopada com gadolína e co-dopada com CuO.



A Tabela 3 apresenta a lista de reagentes químicos utilizados nas sínteses dos pós cerâmicos.

Tabela 3: Principais informações dos reagentes químicos utilizados.

Composto	Fórmula química	Fabricante	Pureza (%)
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	Synth®	99
Nitrato de Cério	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Reacton®	99,99
Nitrato de Gadolínio	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Aldrich®	99,9
Nitrato de Cobre	$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Vetec®	99
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	Vetec®	99,5

As amostras preparadas foram denominadas de acordo com a presença e teor de gadolína, como pode ser observado na Tabela 4.

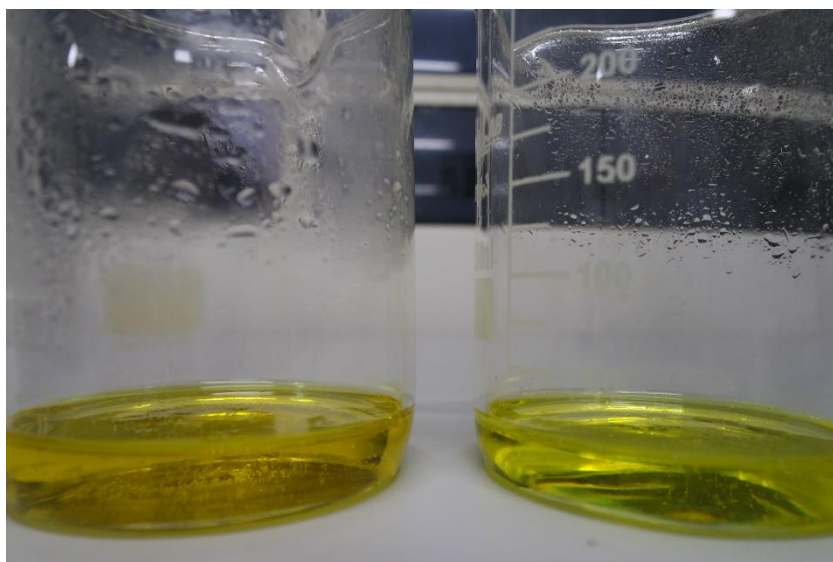
Tabela 4: Denominação das amostras preparadas.

Composição	Denominação da amostra
$Ce_{0,99}Cu_{0,01}O_{1,995}$	Ce0Gd
$Ce_{0,94}Gd_{0,05}Cu_{0,01}O_{1,96}$	Ce5Gd
$Ce_{0,89}Gd_{0,1}Cu_{0,01}O_{1,94}$	Ce10Gd
$Ce_{0,84}Gd_{0,15}Cu_{0,01}O_{1,91}$	Ce15Gd
$Ce_{0,79}Gd_{0,2}Cu_{0,01}O_{1,89}$	Ce20Gd
$Ce_{0,74}Gd_{0,25}Cu_{0,01}O_{1,865}$	Ce25Gd
$Ce_{0,69}Gd_{0,3}Cu_{0,01}O_{1,84}$	Ce30Gd

A primeira etapa da síntese química é a dissolução do ácido cítrico em água destilada, à temperatura de 50 °C durante 10 minutos. Em seguida é adicionado o nitrato de cério ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) e a temperatura reacional é aumentada para a faixa entre 65 e 70 °C, por um intervalo de 1 hora. Após esse intervalo, são adicionados os nitratos de gadolínio e cobre, nesta ordem, de acordo com a composição desejada. Intervalos de 1 hora são adotados entre a adição destes nitratos.

A última etapa de síntese consiste na adição do etilenoglicol e aumento da temperatura para 75-80 °C, promovendo a reação de poliesterificação que transforma a solução límpida em uma resina polimérica (Figura 21) contendo os cátions Ce^{+4} , Gd^{+3} e Cu^{+2} . Foram obtidas no total, sete resinas poliméricas, uma sem gadolínio e as demais com o teor de Gd variando entre 5 e 30 % em mol.

Figura 21: Resina polimérica.



Fonte: Arquivo pessoal.

Para obtenção dos pós precursores, foi realizado um tratamento térmico nas resinas poliméricas. Cada resina foi submetida a uma temperatura de 300 °C, com taxa de aquecimento de 1 °C/min, durante 120 minutos de patamar. O material resultante de cada tratamento térmico (Figura 23.a) foi desagregado em almofariz de ágata até que resultasse nos pós precursores (Figura 23.b). Esses pós foram submetidos a uma etapa de calcinação a 500 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min e patamar de 1 h.

Figura 22: Resina resultante de tratamento térmico desagregada.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 23: Material resultante do tratamento térmico e maceração. Em (a) após tratamento térmico e em (b) pó precursor em processo de maceração.



(a)



(b)

Fonte: Arquivo pessoal.

3.1. Caracterização de pós

A decomposição térmica dos pós precursores foi investigada pelas técnicas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Os pós calcinados foram caracterizados por difratometria de raios X.

3.1.1. Análise térmica

As técnicas de termogravimetria e análise térmica diferencial foram utilizadas com o intuito de avaliar uma possível influência do teor de gadolínio no comportamento térmico dos pós precursores (300 °C) e observar como ocorre a decomposição térmica nestes materiais. Foi utilizado o equipamento DTG-60H, da Shimadzu, disponível no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da UFPB. As condições para caracterização foram intervalo de temperatura desde a temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de ar sintético.

3.1.2. Difratometria de Raios X (DRX)

A análise da estrutura cristalina através das determinações de parâmetro de rede, tamanho do cristalito e densidade teórica foi realizada pela técnica de difratometria de raios X. Utilizou-se o equipamento de modelo XRD-7000, da Shimadzu, e os parâmetros para o ensaio foram varredura angular 2θ entre 20 e 80°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 2s por passo usando radiação monocromática $K\alpha$ do Cobre ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) obtida com 40 kV e corrente de filamento de 40 mA.

O refinamento Rietveld dos resultados obtidos pela difratometria de raios X foi realizado usando o software MAUD, sendo que para cada composição utilizou-se um padrão ICSD específico. Para a fase CeO_2 utilizou-se a carta padrão ICSD 72155, para a fase $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ o padrão utilizado foi o ICSD 28795, para a fase $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,8}$ foi o padrão ICSD 28796 e para a fase $\text{Ce}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{O}_{1,85}$ foi usado o padrão ICSD 28797.

As densidades teóricas foram calculadas usando a Eq. 17.

$$\rho_t = \left(\frac{4}{N_A \cdot a^3} \right) \left[(0,99 - x)M_{Ce} + xM_{Gd} + 0,01M_{Cu} + \left(2 - 0,005 - \frac{x}{2} \right) M_O \right] \quad \text{Eq. 17}$$

Onde, N_A é o número de Avogrado, “ a ” é o parâmetro de rede, M é a massa atômica de cada elemento, “ x ” é o teor de gadolínio e “ y ” é o teor de cobre.

3.2. Confeção dos corpos de prova

Para cada composição preparada, pelo menos duas pastilhas cerâmicas foram obtidas. A confecção das pastilhas (diâmetro de 10 mm, espessura de 2 mm) foi realizada por prensagem uniaxial em prensa hidráulica modelo MPH-30, da Marcon. Utilizou-se pressão de 127 MPa, mantida por um intervalo de tempo de 30 segundos. O equipamento utilizado durante as prensagens e um exemplo de pastilha prensada são ilustrados na Figura 24.

Figura 24: Confeção dos compactados por prensagem uniaxial, onde em (a) a pressão está sendo aplicado sobre o pó e em (b) a pastilha compactada pronta.



(a)



(b)

Fonte: Arquivo pessoal.

Após a prensagem, as pastilhas foram sinterizadas em forno tipo mufla com atmosfera de ar na temperatura de 1050 °C, usando taxa de aquecimento de 3 °C/min e patamar de 5 h.

3.3. Análise dilatométrica e caracterização microestrutural das pastilhas

O comportamento de sinterização foi avaliado por dilatometria e também por determinação da densidade relativa. A caracterização microestrutural das amostras sinterizadas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura.

A análise dilatométrica foi realizada a fim de obter-se informações sobre as etapas de sinterização e taxas de retração linear durante o aquecimento de amostras a verde. Para esta análise, amostras cilíndricas com 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura foram preparadas por compactação uniaxial a 127 MPa. As análises dilatométricas foram realizadas em um dilatômetro modelo DIL 420 da Netzsch, com temperatura máxima de 1200 °C e taxa de aquecimento de 5° C/min em atmosfera de ar.

As pastilhas sinterizadas foram medidas e pesadas, a fim de obter-se suas densidades geométricas (D_g), através da equação Eq. 18.

$$D_g = \frac{M_s}{V} \quad \text{Eq. 18}$$

Onde M_s é a massa da pastilha seca, e V é o volume da pastilha.

Com o resultado da densidade geométrica (D_g) e os valores da densidade teórica (ρ_t), obtidos através do refinamento Rietveld, é possível calcular o valor da densidade relativa (ρ_r) através da Eq. 19.

$$\rho_r = \frac{D_g}{\rho_t} \quad \text{Eq. 19}$$

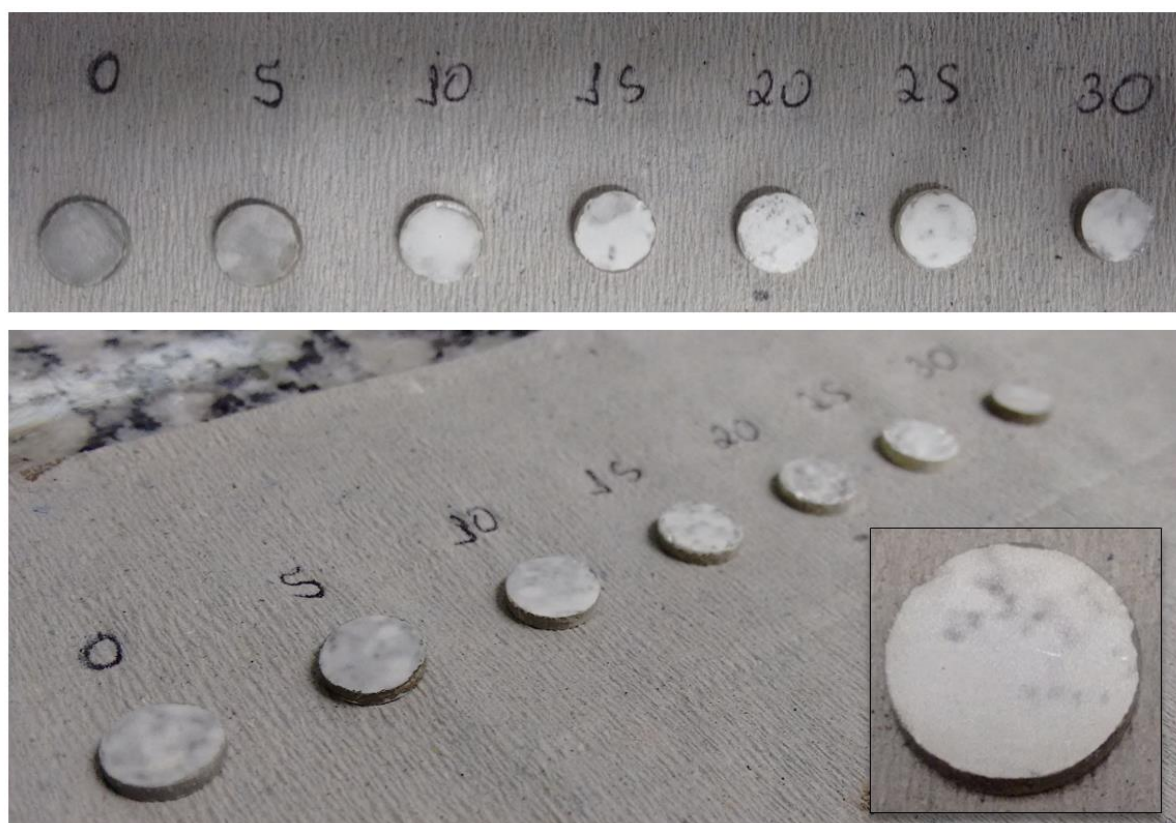
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada nas superfícies de fratura, onde as imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo 1430 da LEO.

Para avaliar o tamanho médio de grão foram medidos aproximadamente 200 grãos em cada amostra. Os resultados foram distribuídos em um histograma e a distribuição foi refinada para um gráfico binário (frequência x diâmetro equivalente), através de uma função gaussiana.

3.4. Caracterização das propriedades elétricas por Espectroscopia de impedância

Para realizar as medidas elétricas, eletrodos porosos de prata foram preparados usando pasta de prata. A pasta foi depositada em faces paralelas das pastilhas e curada a 600 °C por 1 h em ar.

Figura 25: Amostras após deposição e cura do eletrodo de prata.



Fonte: Arquivo pessoal.

A caracterização elétrica das pastilhas sinterizadas a 1050 °C/5 h foi realizada por espectroscopia de impedância na faixa de temperatura entre 200 e 600 °C, em ar, usando um analisador de impedância Solartron modelo 1260, porta amostra triplo e um forno tubular. O aparato experimental usado, ilustrado na Figura 27, pertence ao Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), localizado em São Paulo. A faixa de frequência utilizada foi entre 1 Hz e 3 MHz, com uma amplitude de sinal de 0,1 V. Os resultados de impedância foram analisados utilizando o programa ZView (Scribner Associates, Inc.).

Figura 26: Equipamento utilizado para realizar a análise por espectroscopia de impedância.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 27: Porta amostra, forno circular e analisador de impedância.



Fonte: Arquivo pessoal.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos pós

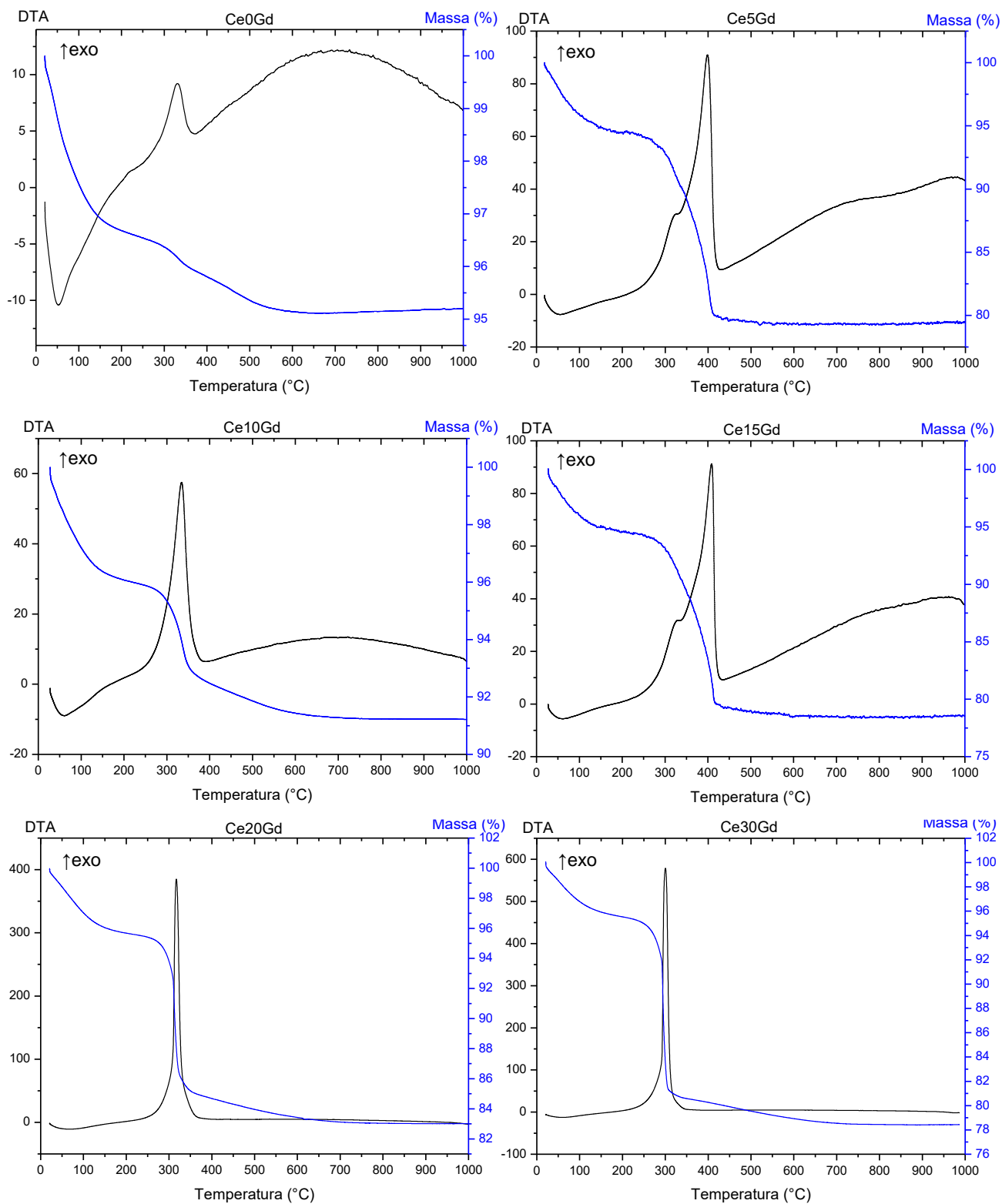
4.1.1. Análise Térmica

As técnicas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram utilizadas para investigar o comportamento de decomposição térmica dos pós precursores das soluções sólidas à base de céria, objetivando determinar a temperatura ideal de calcinação, e conseqüentemente, obter materiais particulados cristalinos e com reduzido tamanho de partícula.

É possível observar na Figura 28 as curvas TG/DTA para os pós precursores de composição $Ce_{0,99-x}Gd_xCu_{0,01}O_{2-d}$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,20; 0,30$). Três estágios de decomposição térmica podem ser observados nas curvas termogravimétricas. No primeiro estágio, correspondente a um pico endotérmico entre 30 e 150 °C, a perda de massa (entre 3 e 5%) está relacionada à dessorção da água fisicamente adsorvida pelo pó precursor.

A pirólise da matéria orgânica proveniente dos materiais de partida usados na síntese química é responsável pela perda de massa que caracteriza a segunda etapa de decomposição térmica. Esta etapa ocorre entre 200 e 450 °C, e a variação na mudança de entalpia caracterizada pelo pico exotérmico sugere que o aumento do teor do íon Gd^{+3} é responsável por acentuar o caráter exotérmico da reação de combustão. As perdas mássicas que ocorrem neste segundo estágio são atribuídas a alteração de exotermicidade, e variam desde 2% para a composição livre de gadolína, até 18% para a composição com 30% em mol de gadolína. O terceiro estágio de decomposição ocorre acima de 400 °C, sendo referente à oxidação da matéria orgânica residual e subsequente cristalização das soluções sólidas à base de céria. Para todas as composições, a faixa de perda de massa desta última etapa de decomposição encontra-se entre 1 e 3%. Com base nestes resultados, os pós precursores foram calcinados a 500 °C por 1 h, objetivando a formação de partículas nanocristalinas com elevado potencial de sinterização.

Figura 28: Análise térmica das composições estudadas.

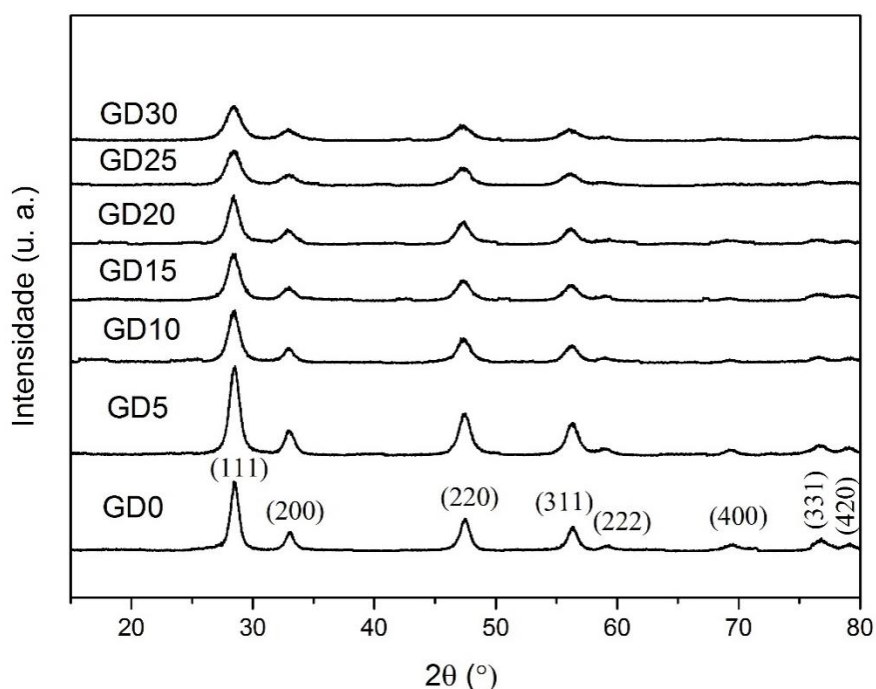


4.1.2. Difração de raios X

A caracterização estrutural e a pureza das soluções sólidas $\text{Ce}_{0,99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,2; 0,25$ e $0,30$), obtidas pelo método dos precursores poliméricos e calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, foram determinadas por difratometria de raios X (DRX).

Os padrões de difração dos pós calcinados, ilustrados na Figura 29, evidenciam a presença de picos característicos da estrutura cúbica tipo fluorita (grupo espacial $Fm3m$), a mesma do óxido de cério (CeO_2). Dentro do limite de detecção da difratometria de raios X, não há evidências de formação de fases secundárias, sugerindo que os teores de Cu^{+2} e Gd^{+3} não ultrapassaram os seus limites de solubilidade na rede da céria, dentro das condições de preparação adotadas neste trabalho.

Figura 29: Difratogramas de raios X para os pós com diferentes teores de gadolínia.

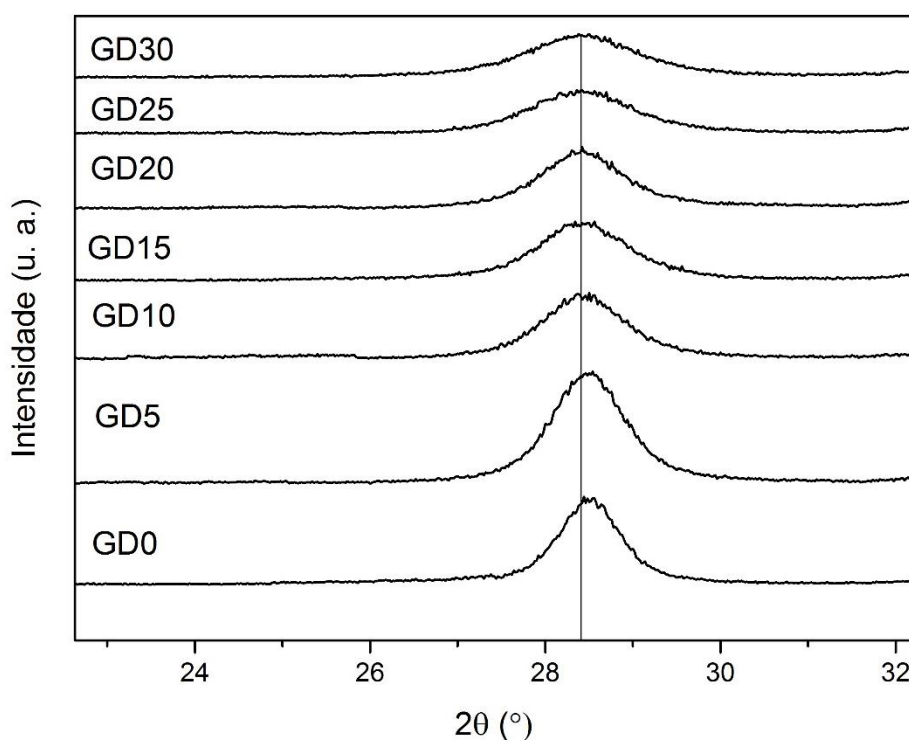


Observa-se que o teor do íon gadolínio exerce efeito sobre o alargamento e a intensidade dos picos de difração, sendo uma indicação da variação do tamanho de cristalito. Deste modo, espera-se que a amostra que apresente menor tamanho de cristalito seja aquela que contém a maior dopagem de gadolínio, um resultado que

será posteriormente confirmado por refinamento Rietveld dos dados de difração. Uma vez que os íons Ce^{4+} são inicialmente substituídos por Cu^{2+} , formando a solução sólida $\text{Ce}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$, e posteriormente substituídos por teores crescentes de Gd^{3+} , originando soluções sólidas Ce-Gd-Cu-O, há um progressivo aumento das vacâncias de oxigênio (indicadas pelo símbolo δ). Estas vacâncias conduzem a um aumento no parâmetro de rede e conseqüente alargamento dos picos de difração [101].

Os difratogramas de raios X apresentam um leve desvio do pico principal, plano (111), com o aumento do teor de gadolínia. Esse efeito pode ser melhor observado na Figura 30, onde os picos além de ser mais alargados e com menor intensidade, também se deslocam para ângulos 2θ menores com o aumento do teor de gadolínia. Esse leve deslocamento evidencia a formação da solução sólida, indicando um aumento do parâmetro de rede como resultado da substituição de íons Ce^{+4} por Gd^{+3} , este último com maior raio iônico [102].

Figura 30: Deslocamento do pico (111) em função do teor de gadolínia.



Uma caracterização estrutural detalhada dos pós calcinados foi realizada por refinamento Rietveld dos dados de difração. Este método baseia-se na simulação de um padrão de difração calculado que em seguida é subtraído do padrão de difração

observado (obtido experimentalmente) e a diferença entre esses padrões é minimizada por adequação das estruturas cristalinas e funções matemática que descrevem o formato dos picos de difração [103]. O refinamento Rietveld torna possível a análise detalhada das fases presentes, a determinação de tamanho de cristalitos e os seus respectivos parâmetros de rede [104].

O refinamento Rietveld dos dados de difração, realizado utilizando o programa computacional Maud e cartas padrões do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*): ICSD 72155 para céria e ICSD 28795 para as soluções sólidas de céria-gadolínia, permitiu a obtenção dos parâmetros cristalográficos (parâmetro de rede (nm), volume da célula unitária (\AA^3) e tamanho de cristalito, D_{DRX} (nm)) e índices de refinamento (R_{wp} , R_{exp} , χ^2) apresentados na Quadro 5.

Quadro 5: Parâmetros cristalográficos e índices de refinamento para as composições calcinadas a 500 °C.

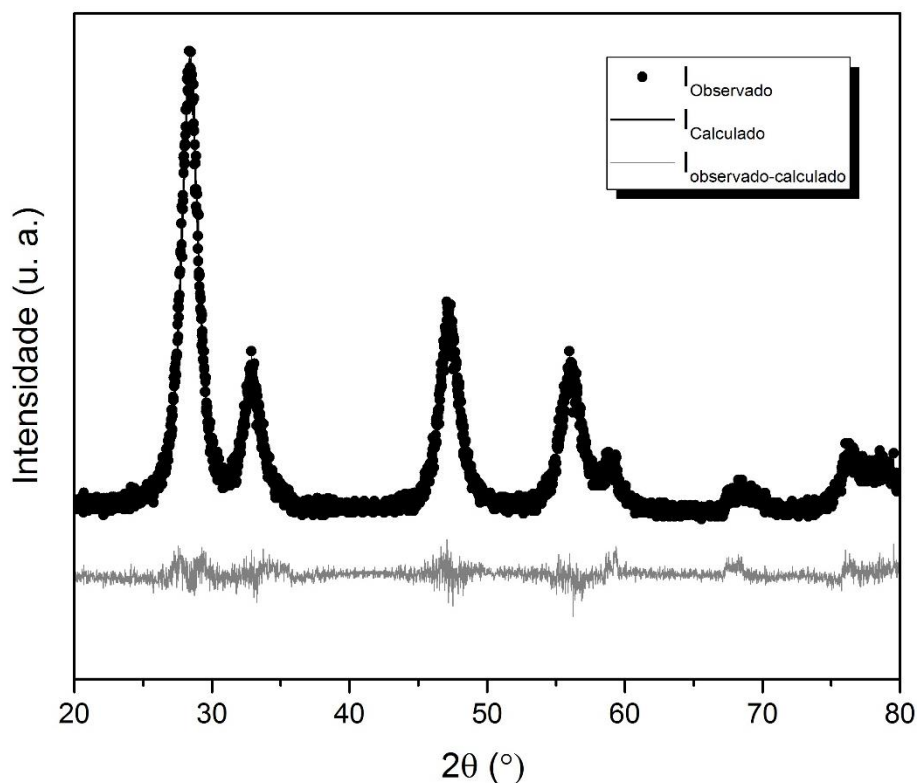
Composições	Parâmetros cristalográficos					
	$a=b=c$ (nm)	Volume (\AA^3)	D_{DRX} (nm)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
Ce0Gd	0,54116	158,483	16,78	9,71	8,24	1,18
Ce5Gd	0,54186	159,096	14,43	7,94	7,43	1,07
Ce10Gd	0,54186	159,092	12,61	11,08	8,10	1,37
Ce15Gd	0,54211	159,318	11,33	9,41	8,27	1,14
Ce20Gd	0,54251	159,670	11,88	10,47	8,15	1,29
Ce25Gd	0,54368	160,702	10,04	8,55	8,39	1,02
Ce30Gd	0,54338	160,438	8,87	8,50	7,04	1,21

Os resultados do refinamento Rietveld indicam que o parâmetro de rede da céria dopada com 1% em mol de CuO ($\text{Ce}_{0,99}\text{CuO}_{2-\delta}$) é próximo ao da céria pura ($a = 0,5411$ nm, de acordo com a carta JCPDS 43-1002) e as soluções sólidas com sucessivas adições de gadolínia experimentam um crescente aumento do parâmetro de rede e, conseqüentemente, do volume da célula unitária, como previamente mencionado com base no alargamento dos picos de difração. Essa expansão da estrutura é devido à diferença entre os raios iônicos do Gd^{3+} (0,105 nm) e do Ce^{4+} (0,097 nm) [105], ou seja, a incorporação do íon trivalente (com maior raio) causa deformação uniforme na estrutura. Os tamanhos de cristalito ($D_{\text{DRX}} = 8 - 16$ nm) são

menores que valores típicos reportados na literatura para pós obtidos pelo método da combustão (40-50 nm) [106] e por um método de complexação de citratos (53 nm) [107], ambos preparados sob condições de calcinação similares às usadas neste estudo. É importante mencionar que pequenos tamanhos de cristalito/partícula tendem a aumentar a sinterabilidade das cerâmicas, diminuindo a temperatura necessária para máxima densificação, devido ao aumento da área superficial.

A Figura 31 ilustra uma comparação entre os difratogramas calculado (por Rietveld), observado experimentalmente e residual (diferença entre observado e o calculado) para o pó de composição $Ce_{0,89}Gd_{0,1}Cu_{0,01}O_{1,94}$. A qualidade dos refinamentos Rietveld pode ser avaliada pelos valores do índice χ^2 , que expressa o quociente R_{wp}/R_{exp} (ver Quadro 5). Quanto mais o valor de χ^2 é próximo a um, melhor é a qualidade do refinamento.

Figura 31: Difratogramas observado, calculado e residual obtidos para a composição $Ce_{0,89}Gd_{0,1}Cu_{0,01}O_{1,94}$.



De acordo com os resultados obtidos para o parâmetro de rede, é possível realizar o cálculo de densidades teóricas para cada composição, de acordo com a

Equação 23. Esses resultados, apresentados na Quadro 6, indicam que há um aumento da densidade teórica com a incorporação do íon gadolínio.

Quadro 6: Resultados das densidades teóricas para as composições estudadas.

Densidade teórica (g/cm ³)	Ce _{0,99-x} Gd _x Cu _{0,01} O _{2-δ}						
	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
	7,297	7,288	7,307	7,316	7,318	7,290	7,321

4.2. Análise dilatométrica e caracterização microestrutural

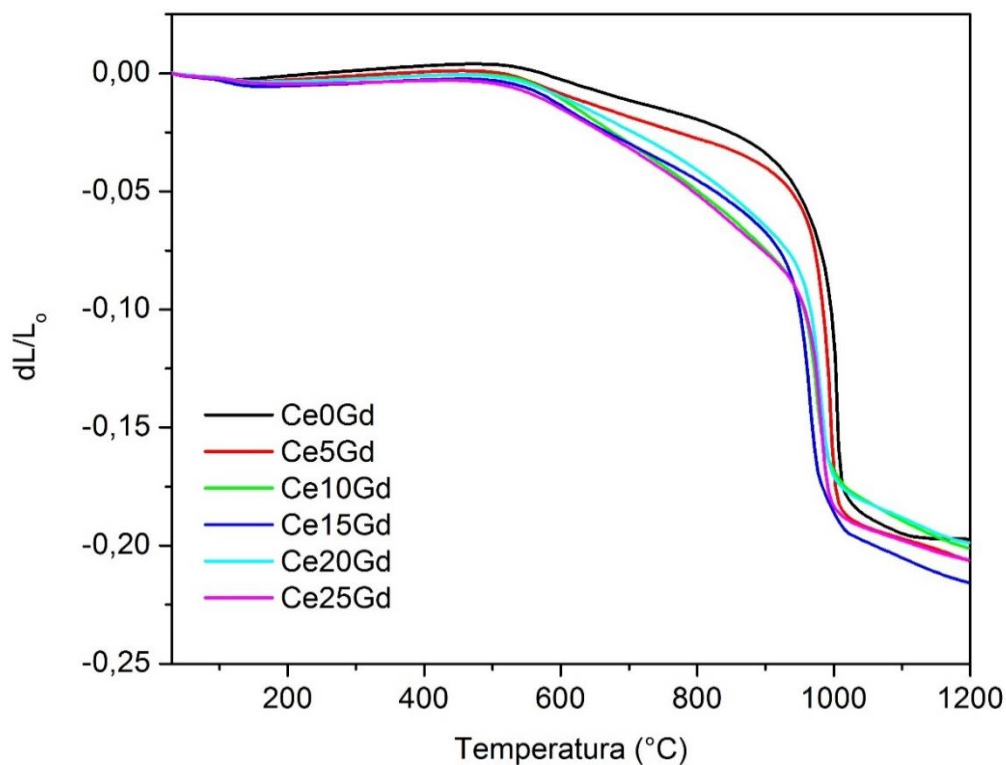
4.2.1. Dilatometria

O ensaio de dilatometria foi realizado com o objetivo de analisar o efeito do teor de gadolínia no comportamento de sinterização de pastilhas a verde. As Figura 32 e Figura 33 apresentam os resultados de retração linear e da taxa de retração linear em função do teor de gadolínia.

O efeito de óxidos de metais de transição, a exemplo do óxido de cobre como aditivo de sinterização para céria tem recebido muita atenção nos últimos anos [12] [94]. Sabe-se que pequenas quantidades de CuO aceleram o processo de sinterização, conduzindo a valores de densidade relativa superiores aos de amostras livres do aditivo. Lima e colaboradores [93] relatam que céria-gadolínia (CGO) co-dopada com 1 % em mol de CuO começa a retrair a aproximadamente 600 °C, enquanto que CGO livre de CuO inicia a retração a aproximadamente 1000 °C.

Nas curvas de retração linear (Figura 32), da temperatura inicial até aproximadamente 500 °C há uma reta crescente que indica o início do transporte de matéria, após esse estágio, percebe-se dois perfis distintos, onde tais perfis indicam mecanismos de sinterização diferenciados.

Figura 32: Retração linear das pastilhas contendo diferentes teores de gadolína.



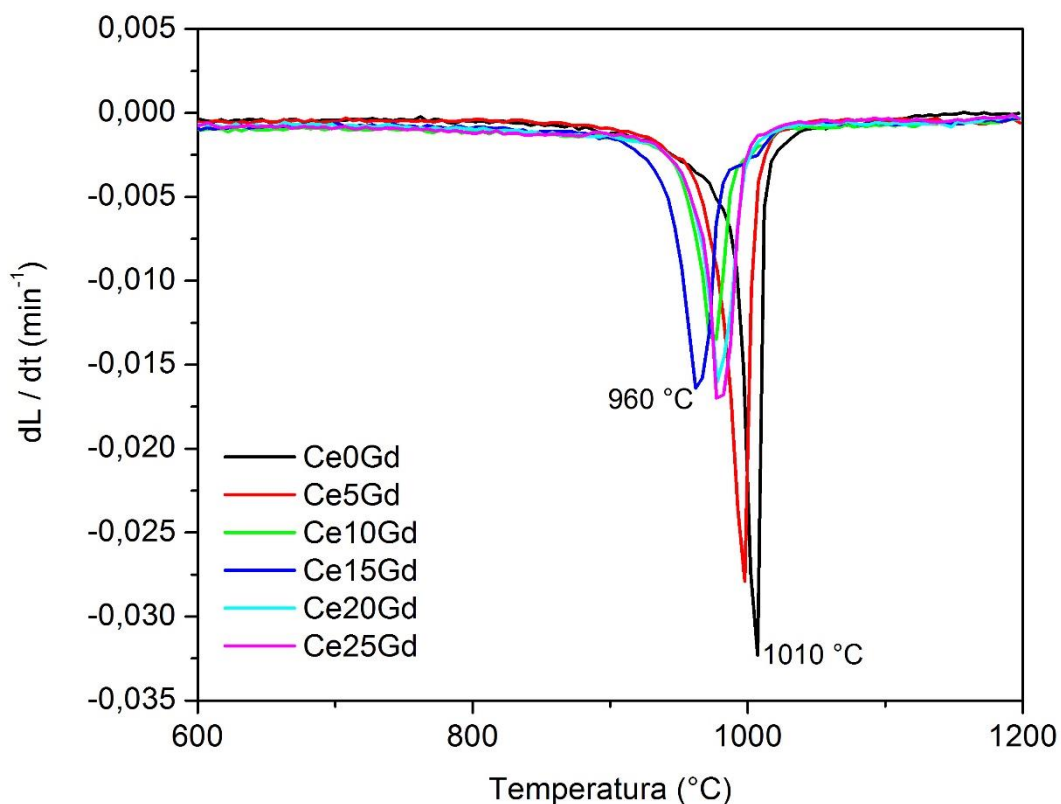
No primeiro perfil que começa em aproximadamente 560 °C e termina em 900 °C, o mecanismo de sinterização pode estar associado a difusões no estado sólido, tais como difusão através do contorno de grão, difusão superficial e volumétrica [94]. O mecanismo de sinterização por difusão no estado sólido é característico de amostras de céria-gadolína que não contém aditivos de sinterização [95].

Já o segundo perfil que ocorre entre 950 °C e 1050 °C, o mecanismo de sinterização está associado a formação de fase líquida, possivelmente composta por uma fase ternária de Gd_2O_3 - CeO_2 - CuO [12]. O Gd_2O_3 possui um ponto de fusão alto (2420 °C), assim como o CeO_2 (2400 °C), ao incorporar um elemento que possui um ponto de fusão mais baixo, como o CuO (1326 °C), temos uma redução no ponto de fusão da composição e, portanto, uma maior facilidade para formar uma fase líquida. A densificação rápida que ocorre no estágio entre 950 °C e 1050 °C é devida a difusão da fase líquida sob a ação capilar ao longo dos grãos [108].

Como pode ser visto na Figura 33, à medida que a céria é dopada com gadolína, mantendo-se a concentração de CuO em 1 % em mol, a temperatura de máxima taxa de retração diminui até um mínimo de 960 °C para 15 % em mol gadolína. Na amostra livre de gadolína a temperatura de máxima taxa de retração

atinge 1010 °C. Portanto, a co-dopagem do sistema $\text{Ce}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$ com 15 % em mol de gadolína permite diminuir a temperatura de sinterização em até 50 °C em relação ao sistema livre de gadolína.

Figura 33: Taxa de retração linear das pastilhas contendo diferentes teores de gadolína.



Estes resultados indicam que a exemplo do CuO, a gadolína também favorece a densificação de soluções sólidas à base de céria. Inaba *et al* [109] também estudaram o efeito da adição de gadolína na densificação da céria.

Levando em consideração que a densificação da cerâmica ocorre devido a retração ou remoção de poros e, conseqüentemente, através da liberação de gás oxigênio contido nos poros, a taxa de difusão do oxigênio pela cerâmica é determinante para uma maior taxa de densificação. Portanto, uma maior taxa de densificação está relacionando com uma maior mobilidade do íon O^{2-} [109].

Deste modo, com a dopagem de gadolína tem-se uma redução na temperatura em que ocorre a máxima taxa de retração da cerâmica, onde, em geral, tende a aumentar com o incremento no teor de Gd. Porém, devido ao efeito de associação

entre vacâncias de oxigênio e cátions do dopante, a mobilidade é reduzida e, conseqüentemente, a melhoria nas propriedades de sinterização da céria não é proporcional ao incremento do teor de Gd, assim, para as amostras contendo 20 e 25 % em mol de Gd, a temperatura em que ocorre a máxima taxa de retração é maior que a amostra que contém apenas 15 % em mol de Gd, sendo esta considerada a composição mais eficaz em termos de redução da temperatura de sinterização.

Na Tabela 7, são apresentados os resultados obtidos pelo cálculo da densidade geométrica. Para avaliar o efeito da temperatura de sinterização e do teor de gadolína nas densidades relativas de amostras de composição $Ce_{0,99-x}Gd_xCu_{0,01}O_{2-\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30$), pastilhas com as mesmas composições foram sinterizadas a 950 e 1000 °C.

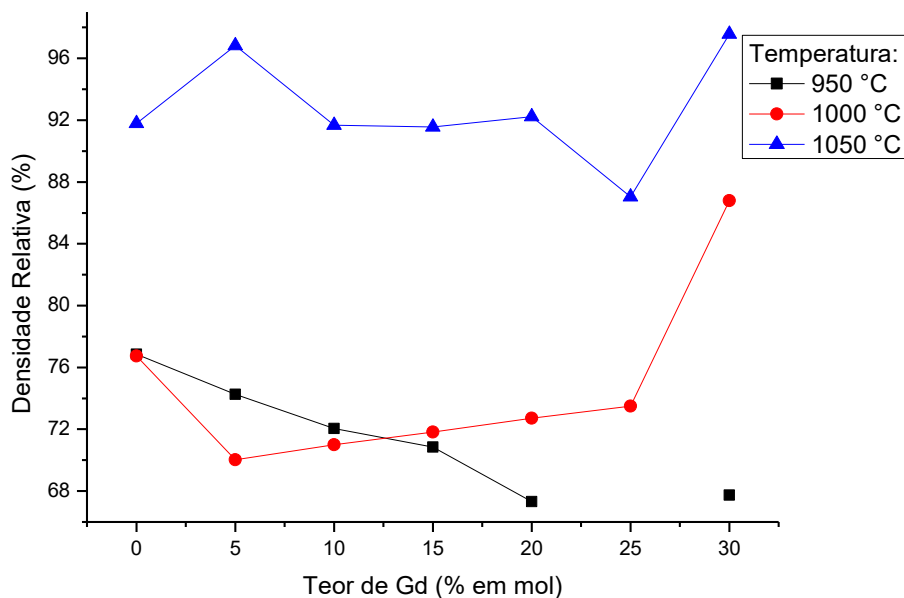
Tabela 7: Densidades relativas das composições a base de céria em função do teor de gadolína e da temperatura de sinterização.

Temperatura (°C)	Densidade Relativa (%)						
	Ce0Gd	Ce5Gd	Ce10Gd	Ce15Gd	Ce20Gd	Ce25Gd	Ce30Gd
950	76,862	74,255	72,053	70,848	67,308	*	67,739
1000	76,736	70,033	71,007	71,819	72,713	73,506	86,800
1050	91,784	96,831	91,673	91,554	92,223	87,039	97,566

* Amostra danificada durante manuseio.

Como esperado, os resultados mostram uma tendência em relação ao incremento da temperatura, onde as amostras se tornam mais densas. Esse efeito é mais pronunciado comparando-se as amostras sinterizadas a 950 °C com as amostras sinterizadas a 1050 °C (Figura 34).

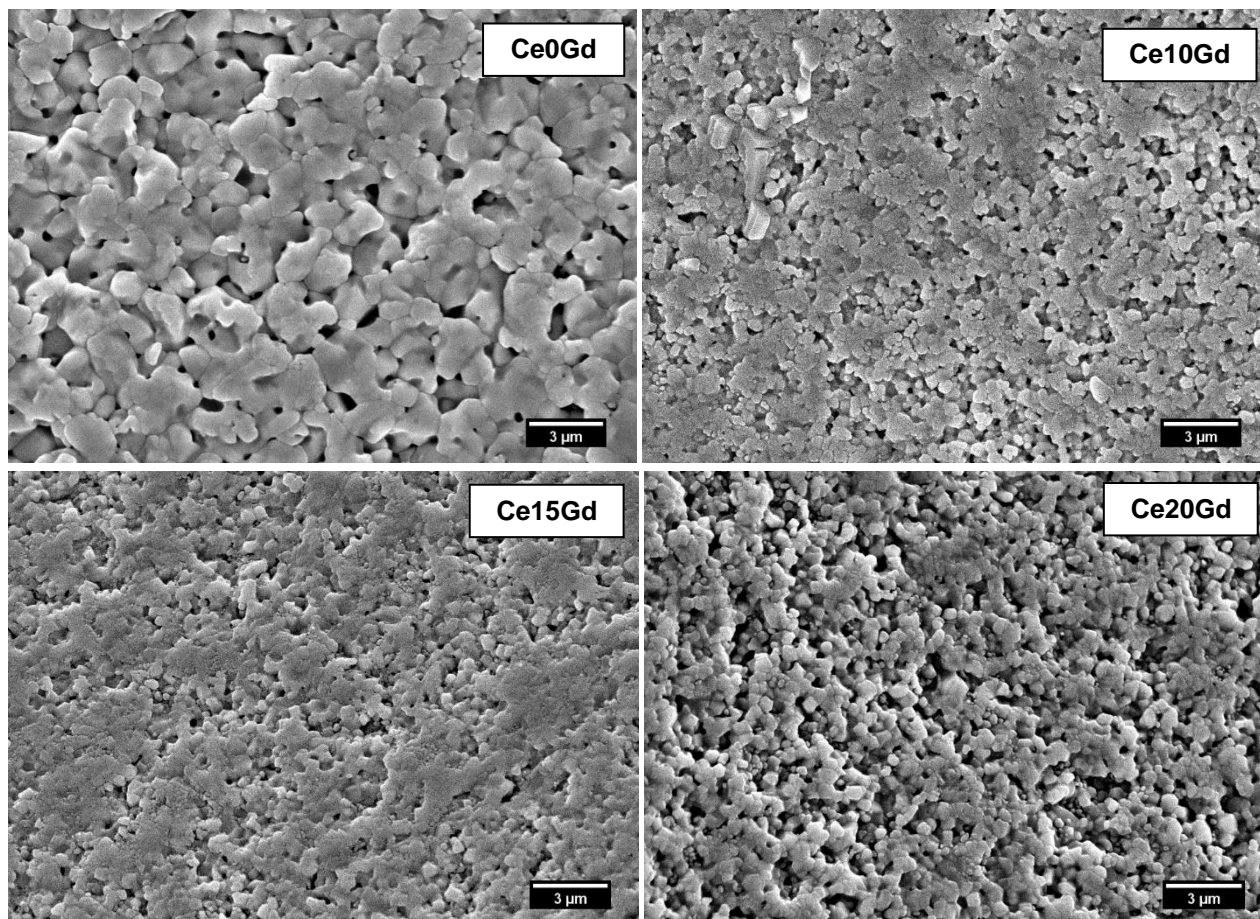
Figura 34: Comparação gráfica das densidades relativas.



O efeito do íon gadolínio na sinterização, não foi pronunciado tal como ficou evidente nas análises de dilatométrica. No entanto, nas amostras sinterizadas a 1050 °C, pode-se observar que as amostras que contêm mais gadolínio (25%), possuem uma densidade relativa menor que as demais composições. Inclusive a amostra que não contém o íon gadolínio, a densidade relativa é maior, o que pode ser indício dos diferentes mecanismos de difusão para a densificação do material.

Devido as baixas temperaturas empregadas nas amostras estudadas, poucas apresentaram resultados de densidade relativa adequado para aplicações em células a combustível, densidade esta que deve ser em torno de 92%. Para a maior temperatura de sinterização utilizada neste trabalho (1050 °C), as densidades relativas da maioria das amostras ficaram em aproximadamente 91%, um pouco abaixo da densidade ideal, mas ainda assim aceitável, dadas as condições de sinterização.

Figura 35: Micrografias das superfícies de fratura de amostras contendo 0, 10, 15 e 20 % em mol de gadolína e sinterizadas a 1050 °C.



Estes resultados mostram-se coerentes com as microestruturas apresentadas na Figura 35. Pode-se observar nas imagens uma quantidade de porosidade, indesejável para a aplicação como eletrólitos de células a combustível de óxido sólido, assim como diferenças nos tamanhos dos grãos de cada amostra.

O tamanho médio de grão de amostras sinterizadas a 1050 °C é apresentado na Tabela 8. Observa-se uma tendência que relaciona o teor do dopante com o tamanho de grão, onde o tamanho de grão é reduzido com a incorporação de maiores quantidades de gadolínio. Existe uma relação entre a microestrutura e as propriedades elétricas, onde com um menor tamanho de grão, tem-se uma densidade maior de contornos de grão, e conseqüentemente, uma maior resistência do contorno do grão. Esta informação, apesar de significativa, não é determinante para avaliar se um certo material irá ter maior condutividade por apresentar uma densidade de contornos de grão menor, pois ainda é necessário avaliar a contribuição das vacâncias de oxigênio criadas com a adição de dopante.

Tabela 8: Diâmetro equivalente médio de grãos.

Amostra	Ce0Gd	Ce10Gd	Ce15Gd	Ce20Gd	Ce30Gd
Tamanho de grão médio	1,630	0,372	0,345	0,340	0,113
(μm)	$\pm 0,427$	$\pm 0,152$	$\pm 0,149$	$\pm 0,145$	$\pm 0,034$

4.3. Espectroscopia de impedância

As amostras selecionadas de composição $\text{Ce}_{0,99-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25$ e $0,30$) foram sinterizadas a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas, e possuem densidades relativas acima de 87 %. A caracterização por espectroscopia de impedância foi realizada em atmosfera de ar entre 200 e $600\text{ }^\circ\text{C}$, com um intervalo de $25\text{ }^\circ\text{C}$ entre cada medida.

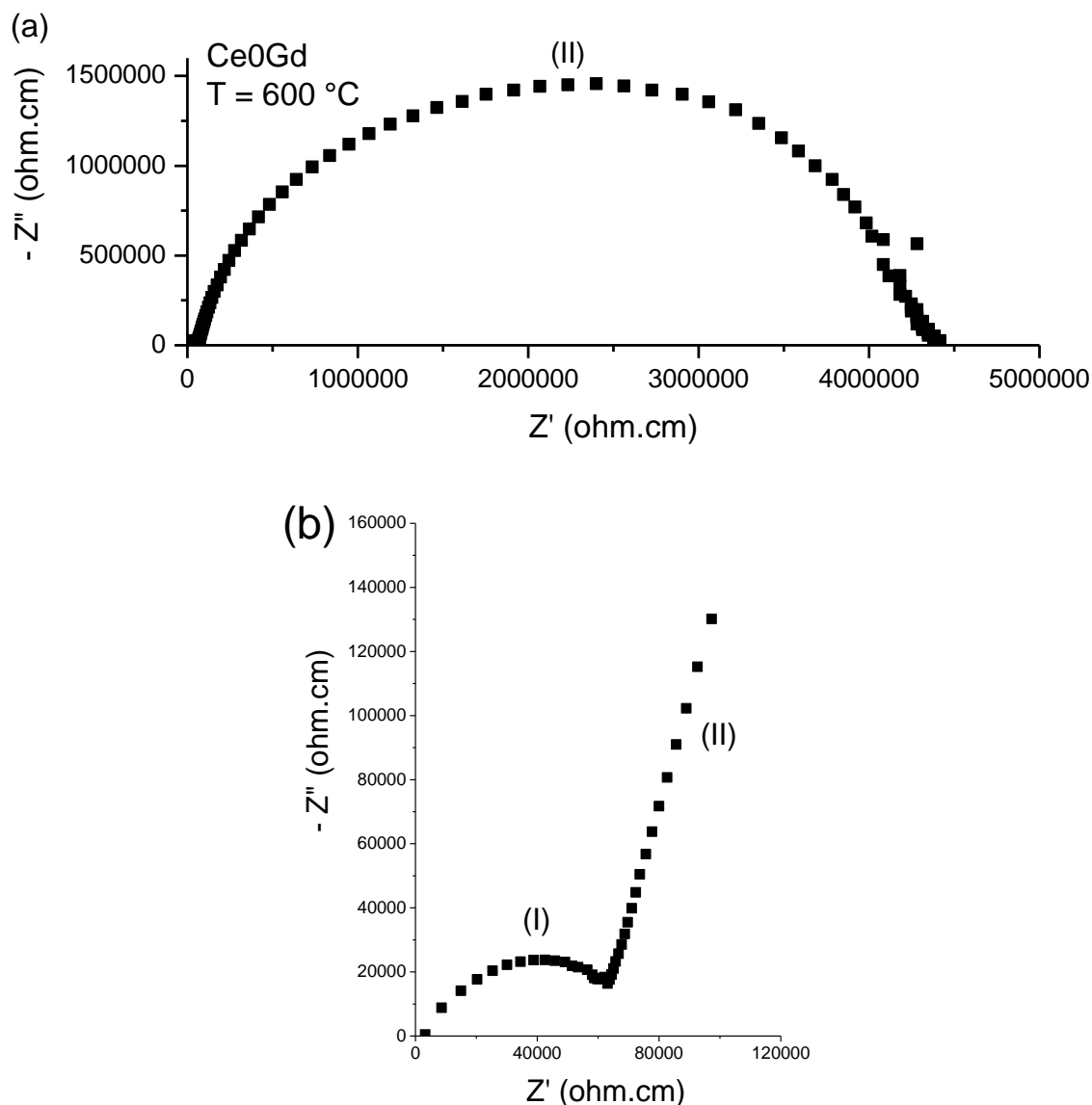
Um modelo de circuito elétrico (resistências e capacitâncias) é utilizado para representar os processos ou fenômenos físicos que ocorrem na amostra, tais como contribuições para condutividade relacionadas com o grão e contorno de grão. A partir da resposta dada através do ajuste desse modelo de circuitos, é possível analisar e interpretar as medidas na técnica de espectroscopia de impedância e obter informações como condutividade elétrica e energia de ativação para os processos de condução.

Os espectros de impedância de cerâmicas policristalinas geralmente descrevem uma sequência de semicírculos que da região de altas frequências para a de baixas frequências correspondem a: efeitos capacitivos e resistivos associados ao grão, bloqueio de portadores de carga nas interfaces entre os grãos (contornos de grão) e processos eletroquímicos ocorrendo na interface cerâmica/eletrodo. Este comportamento elétrico típico pode ser aplicado às soluções sólidas à base de céria deste estudo.

Um espectro de impedância para amostra de composição $\text{Ce}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$, obtido a $600\text{ }^\circ\text{C}$, é apresentado na Figura 36. Através do espectro, pode-se observar que os semicírculos na região de alta frequência, relacionados ao grão (I - Figura 36.b) e ao contorno de grão (II - Figura 36.a), possuem pouca proporcionalidade. Esta observação sugere que a amostra é altamente resistiva, sendo a quase totalidade da

sua resistividade associado ao efeito bloqueador dos contornos de grão, pois o semicírculo relacionado ao contorno de grão (II - Figura 36.a) possui dimensões bem maiores que o semicírculo relacionado ao grão (I - Figura 36.b), podendo ser observado apenas ampliando-se o gráfico.

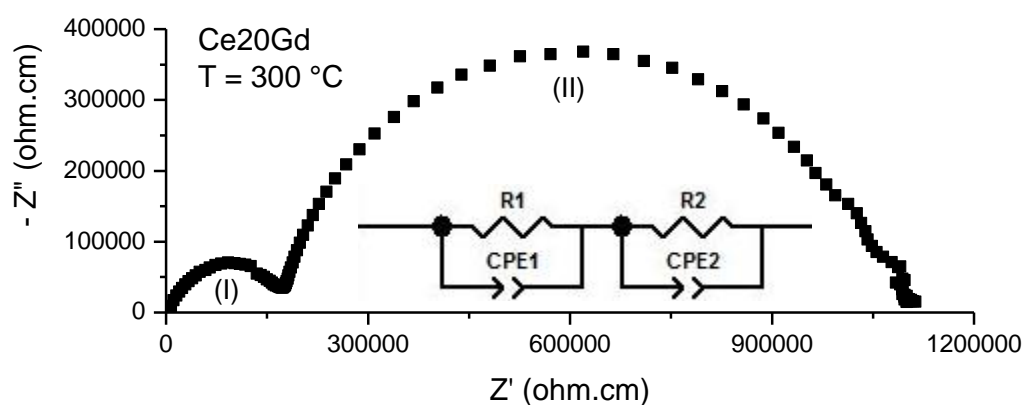
Figura 36: Espectro de impedância a 600 °C para a amostra $Ce_{0,99}Cu_{0,01}O_{2-\delta}$.



A Figura 37, apresenta um espectro de impedância para a amostra contendo 20 % em mol de gadolína, obtido a 300 °C, nele é possível observar semicírculos na região de alta frequência relativos tanto à impedância do grão (I), como à impedância dos contornos de grão (II). Para obter informações sobre os processos de condução

que ocorrem na amostra, na prática, utiliza-se o modelo de circuitos elétricos representados por associações em série de elementos de circuito RC (Resistor/Capacitor) submetidos a uma diferença de potencial, como é possível observar na Figura 37. O elemento de fase constante (CPE, do inglês *Constant Phase Element*) é inserido no lugar de um capacitor (C), por ser uma generalização de uma capacitância, que leva em consideração a “não idealidade” dos semicírculos observados experimentalmente, podendo então atingir um ajuste perfeito para os semicírculos com desvio da idealidade. Deste modo, para o caso do espectro da Figura 37, é possível avaliar que a contribuição para a resistência total é em maior parte devido à resistência relativa ao contorno de grão, e assim a contribuição da resistência de grão é menos significativa para a resistência total da amostra.

Figura 37: Espectro de impedância a 300 °C para a amostra contendo 20 % em mol de gadolínia. As indicações são para os semicírculos do grão (I) e do contorno de grão (II).

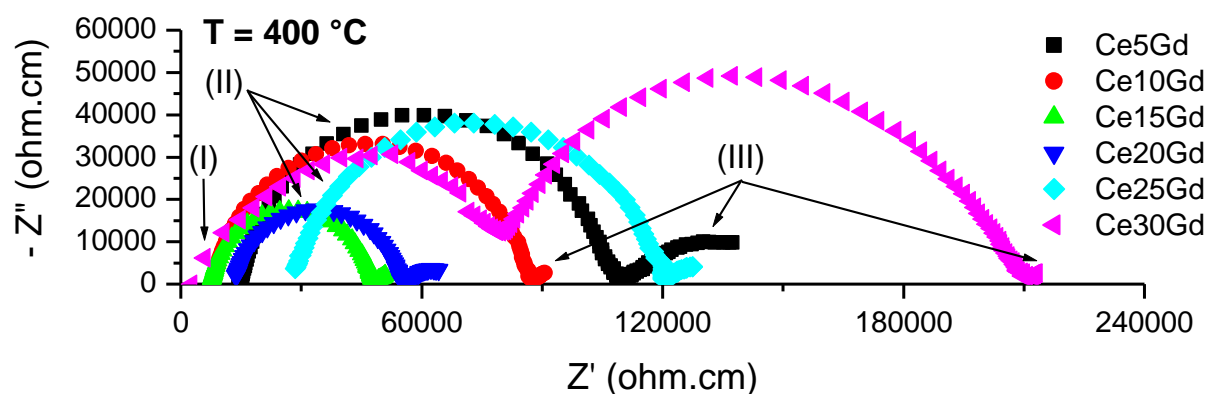


Assim como foi também observado para amostra livre de gadolínia, porém estudada numa temperatura mais alta (600 °C) do que a amostra da Figura 37. O incremento na temperatura de operação aumenta a agitação térmica no material, ativando o processo de condução dos portadores de carga, portanto, apesar do espectro da amostra com 20% em mol de gadolínia apresentar mesmo perfil que o espectro da amostra sem gadolínia, não implica em propriedades elétricas equivalentes, pois a temperatura de operação para a amostra com 20% é de apenas 300 °C. Com o incremento da temperatura (maiores que 400 °C), a tendência é que o semicírculo na região referente ao grão desapareça e passe a ser somente resistivo

e em temperaturas ainda mais altas (acima de 600 °C), o semicírculo referente ao contorno de grão também desapareça e passe a ser somente resistivo, restando apenas o semicírculo correspondente ao eletrodo.

A Figura 38 mostra o espectro de impedância para as amostras dopadas entre 5 % e 30 % em mol de gadolína, obtidos à temperatura de 400 °C, em atmosfera de ar. Observa-se que para a maioria das amostras, apenas o semicírculo referente ao contorno de grão é evidentemente visível, onde os grãos são considerados simples resistores e seus valores de resistividade correspondem às distâncias do baixo intercepto dos semicírculos de contorno de grão à origem dos eixos, medidos sobre o eixo da impedância real (Z'). Além disso, no espectro da Figura 38 também é possível observar, para algumas amostras, o início de um semicírculo relacionado aos processos que ocorrem na interface entre as cerâmicas e os eletrodos (III), que não serão abordados neste trabalho, mas consistem em filmes porosos de prata.

Figura 38: Espectros de impedância a 400 °C para as amostras dopadas entre 5 % a 30% em mol de gadolína.



Na amostra contendo 30% em mol de Gd, é possível observar tanto o semicírculo para o grão, quanto para o contorno de grão, onde a resistividade atribuída ao contorno de grão para essa amostra é significativamente maior que para as demais amostras. Este efeito pode estar relacionado ao menor tamanho de grão médio que esta amostra possui, ou seja, sua densidade de contornos de grão é elevada e devido às discontinuidades que os contornos de grão possuem sua resistividade aumenta.

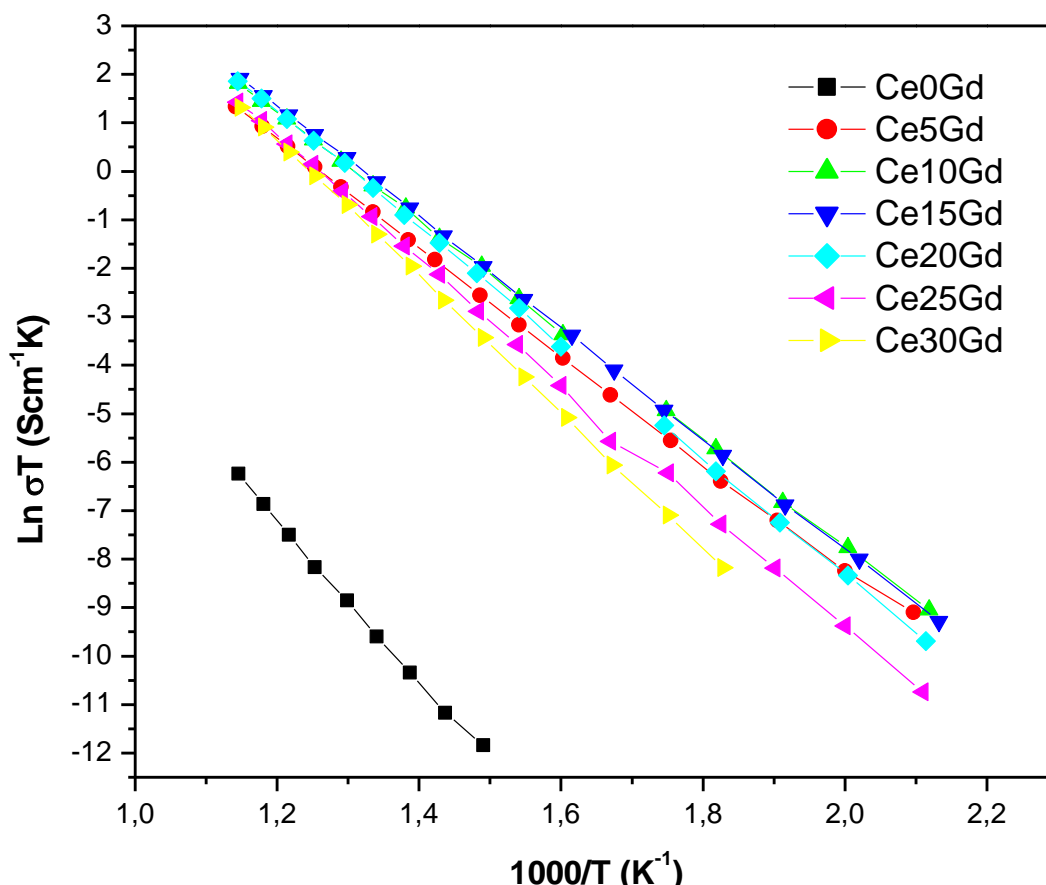
Levando-se em consideração o efeito do teor de gadolína, alguns comportamentos em relação a condutividade das amostras podem ser observados na

Figura 38. Em primeiro lugar, tem-se que as resistividades das amostras diminuem com a adição de maiores teores de gadolínia, evidenciando a formação de vacâncias de oxigênio devido à presença do dopante. Porém, as resistividades voltam a aumentar com incorporações de gadolínia superiores a 20 % em mol, podendo estar relacionado a formação de pares íon dopante/vacâncias de oxigênio, que reduzem a mobilidade das vacâncias e, conseqüentemente, a condutividade do material. Em segundo lugar, a redução na condutividade pode estar relacionada com o aumento da densidade de contornos de grão, que também reduzem a mobilidade das vacâncias, assim como a presença de poros.

Utilizou-se o programa ZView (Scribner Associates, Inc.) para analisar os resultados de impedância, obtendo-se os valores de resistência (R) que são aplicados nos cálculos de condutividade (σ), considerando a espessura das amostras (L) e a área dos eletrodos de prata (A). Com a técnica de espectroscopia de impedância é possível calcular as condutividades elétricas associadas ao grão (σ_g), ao contorno de grão (σ_{cg}) e a condutividade total (σ_{total}).

Na Figura 39 é apresentado o gráfico de Arrhenius das condutividades totais para as sete composições em estudo: $Ce_{0,99-x}Gd_xCu_{0,01}O_{2-\delta}$ ($x = 0; 0,05, 0,10; 0,15; 0,2; 0,25$ e $0,30$).

Figura 39: Gráfico de Arrhenius das condutividades totais para amostras com teores de 0 a 30 % em mol de gadolínio.



De acordo com a Figura 39, a amostra que possui menores valores de condutividade total, no intervalo de temperatura entre 400 e 600 °C, é a composição livre de gadolínio ($\text{Ce}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$). Este dado está de acordo com a literatura [110], pois a céria pura é um pobre condutor iônico ($\sigma_{700\text{ }^\circ\text{C}} = 1,9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$) e a adição de 1% em mol de CuO não seria suficiente para reduzir a sua resistividade iônica. Por outro lado, a adição de pequenas quantidades de gadolína (5% em mol) já apresenta uma melhora considerável na condutividade total, em relação a solução sólida de Ce e Cu. Com o aumento do teor de Gd_2O_3 , têm-se condutividades totais ainda melhores, principalmente para as amostras contendo 10% e 15% em mol, em todo intervalo de temperatura, e em temperaturas mais altas, a composição com 20% também apresenta bons valores de condutividade total. Este é um resultado da transformação da céria pura em um bom condutor através da substituição de uma fração dos íons Ce^{4+} por íons de valência menor, tais como Gd^{3+} e Sm^{3+} , atingindo condutividades descritas pela literatura de 0,082 a 0,1 S/cm a 800 °C [111] [112]. A melhoria nas

propriedades elétricas está associada à geração de vacâncias de oxigênio, criadas para manter a neutralidade elétrica da rede da céria [113].

Apesar das condutividades das amostras co-dopadas com Gd^{3+} terem valores de condutividade similares, especialmente nas temperaturas mais altas de operação, nas temperaturas mais baixas, há um aumento na diferença de condutividade. Os valores máximos, reportados para céria dopada com gadolínia ainda é uma matéria de debate, e um comparativo entre as composições estudadas neste trabalho e a literatura, é apresentado na Tabela 9. No entanto, sabe-se que os valores máximos de condutividade para céria são aquelas que contem entre 15 e 20% em mol de Gd e são fortemente dependentes das rotas de obtenção de pós e das condições de sinterização [114] [115]. No presente trabalho, as grandes contribuições do grão e do contorno de grão para a resistividade da composição $Ce_{0,69}Gd_{0,30}Cu_{0,01}O_{2-\delta}$, como detalhado na Figura 38, nos levam a crer que a amostra com 15% em mol de Gd é a melhor opção (apesar da densidade relativa ser menor que a amostra contendo 30% de Gd) para aplicação como material de eletrólito em células a combustível de óxido sólido.

A Tabela 9 apresenta valores de condutividade total (a 500 e 600 °C) e energias de ativação obtidas a partir dos gráficos de Arrhenius das condutividades. Uma análise comparativa destes resultados é feita com dados da literatura. De acordo com a Tabela 9, os valores para condutividade aumentam com a adição de íons Gd^{3+} , atingindo um máximo de 7,81 mS/cm a 600 °C para amostra com 15 % em mol de gadolínia. Este resultado apresenta uma melhora comparando com uma amostra que apresenta condutividade de 6mS/cm a 600 °C e 20 % em mol de samária, sinterizada a 1500 °C por 5 h e com densidade relativa maior que 95 % [111]. Portanto, representa uma redução tanto do teor necessário de dopante, como da temperatura de sinterização empregada para densificação do material, mesmo a amostra $Ce_{0,84}Gd_{0,15}Cu_{0,01}O_{2-\delta}$ possuindo uma densidade relativa mais baixa (>91 %), podendo ser um indicativo da eficiência do dopante de gadolínia em comparação a samária. Levando-se em consideração amostras com mesmo teores de dopante (20 % em mol de Gd comparado com mesmo teor de Sm), observa-se que as condutividades em 500 e 600 °C medidas neste trabalho, apresentam melhores resultados se comparado com a literatura, onde as amostras foram sinterizadas em temperaturas mais altas (1275 °C em [116] e 1500 °C em [111]).

Tabela 9: Comparativo dos valores de condutividade total e energia de ativação obtidos e a literatura de referência.

Composição	σ_{500} (S/cm)	σ_{600} (S/cm)	Energia de Ativação (eV)	Referência
$\text{Ce}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$	$3,56 \times 10^{-7}$	$2,23 \times 10^{-6}$	1,414	Este trabalho
$\text{Ce}_{0,94}\text{Gd}_{0,05}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$	$9,28 \times 10^{-4}$	$4,31 \times 10^{-3}$	0,956	Este trabalho
$\text{Ce}_{0,89}\text{Gd}_{0,10}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$	$1,59 \times 10^{-3}$	$7,03 \times 10^{-3}$	0,965	Este trabalho
$\text{Ce}_{0,84}\text{Gd}_{0,15}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$	$1,72 \times 10^{-3}$	$7,81 \times 10^{-3}$	0,986	Este trabalho
$\text{Ce}_{0,79}\text{Gd}_{0,20}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$	$1,54 \times 10^{-3}$	$7,33 \times 10^{-3}$	1,030	Este trabalho
$\text{Ce}_{0,74}\text{Gd}_{0,25}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$	$8,47 \times 10^{-4}$	$4,77 \times 10^{-3}$	1,095	Este trabalho
$\text{Ce}_{0,69}\text{Gd}_{0,30}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$	$6,52 \times 10^{-4}$	$4,27 \times 10^{-3}$	1,209	Este trabalho
$\text{CeO}_{2-\delta}$	-	$1,1 \times 10^{-5}$	1,03	[110]
$\text{Ce}_{0,80}\text{Sm}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$	-	6×10^{-3}	0,94	[111]
$\text{Ce}_{0,80}\text{Sm}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$	$5,35 \times 10^{-4}$	-	0,73	[116]
$\text{Ce}_{0,89}\text{Gd}_{0,10}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$	-	$15,5 \times 10^{-3}$	-	[12]
$\text{Ce}_{0,79}\text{Gd}_{0,20}\text{Zn}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$	-	$18 \times 10^{-3*}$	0,71	[117]
$\text{Ce}_{0,79}\text{Gd}_{0,20}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$	-	26×10^{-3}	1,164	[118]

*Medido a 650 °C.

No entanto, quando comparada com amostras sinterizadas em temperaturas aproximadas ao deste trabalho e com composição semelhante, a amostra contendo 10 % em mol de Gd, por exemplo, tem um decréscimo na propriedade elétrica. Esse fato pode estar relacionado a baixa densidade relativa alcançada nesse estudo (91 %), sendo necessário uma investigação mais profunda para determinar se houve problemas quanto a segregação de dopantes, presença de impurezas ou fases secundárias não identificadas por DRX.

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho amostras de composições $Ce_{0,99-x}Gd_xCu_{0,01}O_{2-\delta}$ ($x = 0; 0,05, 0,10; 0,15; 0,2; 0,25$ e $0,30$) foram obtidas com sucesso pelo método dos precursores poliméricos e as características dos materiais particulados e cerâmicas sinterizadas foram investigadas, destacando-se as seguintes conclusões:

- I. Foram obtidas partículas nanocristalinas (tamanho de cristalito, $D_{DRX} < 15$ nm) de soluções sólidas à base de céria co-dopadas com Gd_2O_3 e CuO e solução sólida à base de céria dopada com CuO ($D_{DRX} < 17$ nm), com estrutura do tipo fluorita, após calcinação a 500 °C por 1 h, implicando em bom potencial de sinterabilidade deste material;
- II. A associação de duas metodologias de processamento (obtenção de nanopartículas + uso de aditivo de sinterização) permitiu a obtenção de cerâmicas com microestrutura relativamente densas para maioria das amostras a temperaturas de sinterização de 1050 °C, temperatura inferior aos dados da literatura, representando um ganho energético;
- III. A co-dopagem com Gd_2O_3 favorece a densificação do material e reduz em até 50 °C a temperatura de sinterização;
- IV. A condutividade elétrica é influenciada tanto pelo teor de gadolínia, como por sua microestrutura, onde menores grãos implicam em uma densidade de contornos de grão maior, e conseqüentemente, uma resistividade maior da amostra. A condutividade elétrica apresenta melhores resultados para 15 % em mol de gadolínia;

REFERÊNCIAS

- [1] G. Ett, G. Janólio, V. Ett, A. M. Ebesui, G. Vulcano e M. S. D. Junqueira, "Geração de energia elétrica distribuída a partir de célula a combustível," em *Encontro de Energia no Meio Rural*, Campinas, 2002.
- [2] W. N. Schirmer e A. Rudniak, "Avaliação das emissões gasosas de diferentes tipos de combustíveis utilizados e seus impactos ambientais," *Tecno-Lógica*, vol. 13, nº 1, pp. 25-34, 2009.
- [3] A. Choudhury, H. Chandra e A. Arora, "Application of solid oxide fuel cell technology for power generation - A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 20, pp. 430-442, 2013.
- [4] A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. McEvoy, M. Mogensen, S. C. Singhal e J. Vohs, "Advanced anodes for high-temperature fuel cells," *Nature Materials*, vol. 3, pp. 17-27, 2004.
- [5] N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, nº 3, pp. 563-588, 1993.
- [6] H. Liu, X. Zhu, M. Cheng, Y. Cong e W. Yang, "Electrochemical performances of spinel oxides as cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, nº 2, pp. 1052-1057, 2013.
- [7] N. H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H. P. Buchkremer e D. Stöver, "Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells," *Journal of Materials Science*, vol. 45, nº 12, pp. 3109-3135, 2010.
- [8] H. Wend, M. Götz e M. Linardi, "Tecnologia de células a combustível," *Química Nova*, vol. 23, nº 4, pp. 538-546, 2000.
- [9] S. C. Singhal e K. Kendall, *High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications*, Amsterdam: Elsevier, 2006.
- [10] A. C. Nascimento e N. D. S. Mohallem, "Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido," *Cerâmica*, vol. 55, pp. 46-52, 2009.
- [11] J. Larminie e A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2ª ed., Chichester: John Wiley & Sons LTD, 2003.

- [12] C. G. M. Lima, T. H. Santos, J. P. F. Grilo, R. P. S. Dutra, R. M. Nascimento, S. Rajesh, F. C. Fonseca e D. A. Macedo, "Synthesis and properties of CuO-doped Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-δ} electrolytes for SOFCs," *Ceramics International*, vol. 41, nº 3, pp. 4161-4168, 2014.
- [13] J. Brouwer, "On the role of fuel cells and hydrogen in a more sustainable and renewable energy future.," *Current Applied Physics*, vol. 10, pp. S9-S17, 2010.
- [14] S. Chu e A. Majumdar, "Opportunities and challenges for a sustainable energy future," *Nature*, vol. 488, pp. 294-303, 2012.
- [15] A. B. Stambouli, "Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 4507-4520, 2011.
- [16] H. J. Koch, "Challenges of implementing new technologies for sustainable energy opening address at the Sixth Grove Fuel Cell Symposium, London, 13-16 Semtemper 1999," *Journal or Power Soureces*, vol. 86, pp. 2-8, 2000.
- [17] The Secretary-General's Advisory Group On Energy and Climate Change, "Energy for a Sustainable Future: Report and Recommendations," New York, 2010.
- [18] P. Edwards, V. Kuznetsov, W. David e N. Brandon, "Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future," *Energy Policy*, vol. 36, pp. 4356-4362, 2008.
- [19] T. Elmer, M. Worall, S. Wu e S. B. Riffat, "Fuel cell technology for domestic built environment applications: State of-the-art review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42, pp. 913-931, 2015.
- [20] L. Carrette, K. Friedrich e U. Stimming, "Fuel Cells - Fundamentals ans Applications," *Fuel Cells*, vol. 1, nº 1, pp. 5-39, 2001.
- [21] R. M. Ormerod, "Solid oxide fuel cells," *Chemical Society Reviews*, vol. 32, pp. 17-28, 2003.
- [22] T. R. Smith, A. Wood e V. I. Birss, "Effect of hydrogen sulfide on the direct internal reforming of methane in solid oxide fuel cells," *Applied Catalysis A: General*, vol. 354, pp. 1-7, 2009.

- [23] “FCV Fuel Cell Vehicle,” Toyota Global, [Online]. Available: http://www.toyota-global.com/innovation/environmental_technology/fuelcell_vehicle/. [Acesso em Maio 2016].
- [24] “Nothing but water: Hydrogen fuel cell unit to provide renewable power to Honolulu port,” Hydrogenics. [Online]. [Acesso em Maio 2016].
- [25] “PowerTrek,” myFC, [Online]. Available: <http://www.myfcpower.com/collections/shop/products/myfc-powertrek-2-0>. [Acesso em Maio 2016].
- [26] Science applications International Corporation, *Fuel Cell Handbook*, Eg & Services, 2004.
- [27] D. Z. Florio, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo e R. Muccillo, “Materiais cerâmicos para células a combustível,” *Cerâmica*, vol. 50, pp. 275-290, 2004.
- [28] J. Bond, “Fuel Cells: The science, study and promise of the newest player in materials handling,” *Modern Materials Handling*, pp. S45-S50, 2011.
- [29] H. Kawamoto, “Research and development trends in solid oxide fuel cell materials,” *Quarterly Review*, vol. 26, pp. 52-70, 2008.
- [30] E. Bonturim, R. A. Vargas, M. Andreoli e E. S. M. Seo, “Sustentabilidade: A tecnologia do hidrogênio na geração de energia elétrica,” *InterfaceHS*, vol. 6, nº 3, pp. 16-25, 2011.
- [31] U. Bossel, *The birth of the fuel cell 1835-1845, Switzerland: European Fuel Cell Forum*, 2000.
- [32] W. R. Grove, “On the gas voltaic battery. Experiments made with a view of ascertaining the rationale of its action and its application to eudiometry,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 133, pp. 91-112, 1843.
- [33] D. Bose, “Fuel Cells: The fuel for tomorrow,” *Journal of Energy Research and Environmental Technology*, vol. 2, nº 2, pp. 71-75, 2015.
- [34] J. M. Andújar e F. Segura, “Fuel cells: History and updating. A Walk along two centuries,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, pp. 2309-2322, 2009.

- [35] H. H. Möbius, "On the history of solid electrolyte fuel cells," *Journal Solid State Electrochemistry*, vol. 1, pp. 2-16, 1997.
- [36] A. B. Stambouli e e. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 6, pp. 433-455, 2002.
- [37] R. S. Amado, L. F. B. Malta, F. M. S. Garrido e M. E. Medeiros, "Pilhas a combustível de óxido sólido: Materiais, componentes e configurações," *Química Nova*, vol. 30, nº 1, pp. 189-197, 2007.
- [38] S. Institution, "Solid Oxide Fuel Cell History," [Online]. Available: <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/so/sox3.htm>. [Acesso em Junho 2016].
- [39] A. A. Amaral, F. Matos, J. P. Benedicto e J. S. Boaventura, "Eficiência teórica de pilhas a combustível do tipo PaCOS," *Revista Matéria*, vol. 12, nº 1, pp. 54-64, 2007.
- [40] F. C. T. T. I. a. o. f. cells, "SOFC," [Online]. Available: <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/sofc>. [Acesso em Julho 2016].
- [41] H. A. Tarôco, S. T. P. Andrade, M. C. Brant, R. Z. Domingues e T. Matencio, "Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS)," *Química Nova*, vol. 32, nº 5, pp. 1297-1305, 2009.
- [42] O. Yamamoto, "Solid oxide fuel cell: Fundamental aspect and prospects," *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 2423-2435, 2000.
- [43] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida e M. Sano, "A low-operating-temperature solid oxide fuel cell in hydrocarbon-air mixtures," *Science*, vol. 288, pp. 2031-2033, 2000.
- [44] R. P. Fiuza, M. A. Silva, L. A. M. Pontes, L. S. G. Teixeira e J. S. Boaventura, "A utilização de etanol em célula a combustível de óxido sólido," *Química Nova*, vol. 35, nº 8, pp. 1635-1643, 2012.
- [45] N. Minh, "Solid Oxide Fuel Cell technology: features and applications," *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 271-277, 2004.
- [46] F. Alcaide, P. L. Cabot e E. Brillas, "Fuel cells for chemicals and energy cogeneration," *Journal of Power Sources*, vol. 153, pp. 47-60, 2006.

- [47] R. Chiba, "Síntese, processamento e caracterização das meia-células de óxido sólido catodo/eletrólito de manganito de lantânio dopado com estrôncio/zircônia estabilizada com ítria," Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, 2010.
- [48] J. M. Ralph, A. C. Schoeler e M. Krumpelt, "Materials for lower temperature solid oxide fuel cells," *Journal of Materials Science*, vol. 36, pp. 1161-1172, 2001.
- [49] E. N. S. Muccillo, "Condutores de íons de oxigênio - uma breve revisão," *Cerâmica*, vol. 54, pp. 129-144, 2008.
- [50] R. A. Vargas, "Síntese, processamento e caracterização de cátodo para aplicação em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária.," Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, 2012.
- [51] K. C. Wincewicz e J. S. Cooper, "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives," *Journal of Power Sources*, vol. 140, pp. 280-296, 2005.
- [52] R. M. Almeida, "Otimização de anodos para célula a combustível de óxido sólido fabricados por colagem de fitas," Instituto de ciências exatas da UFMG, Belo Horizonte , 2014.
- [53] H. Inaba e H. Tagawa, "Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}-based solid electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 83, pp. 1-16, 1996.
- [54] J. Molenda, K. Swierczek e W. Zajaz, "Functional materials for the IT-SOFC," *Journal of Power Sources*, vol. 173, pp. 657-670, 2007.
- [55] M. A. F. Oksuzomer, G. Donmez, V. Sariboga e T. G. Altinçekiç, "Microstructure and ionic conductivity properties of gadolinia doped ceria (***) electrolytes for intermediate temperature SOFCs prepared by the polyol method," *Ceramics International*, vol. 39, pp. 7305-7315, 2013.
- [56] J. W. Fergus, "Electrolytes for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 162, pp. 30-40, 2006.
- [57] M. G. Chourashiya, S. Bharadwaj e L. D. Jadhav, "Synthesis and characterization of electrolyte-grade 10%Gd-doped ceria thin film/ceramic substrate structures for solid oxide fuel cells," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 650-657, 2010.

- [58] A. Abrão, Química e tecnologia das terras-raras, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- [59] T. S. Martins, T. L. R. Hower e R. S. Freire, "Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais," *Química Nova*, vol. 30, pp. 2001-2006, 2007.
- [60] S. Boskovic, S.Zec, G. Brankovic, Z. Brankovic, A. Devecerski, B. Matovic e F. Aldinger, "Preparation, sintering and electrical properties of nano-grained multidoped ceria," *Ceramics Internacional*, vol. 36, pp. 121-127, 2010.
- [61] M. Mogensen, N. M. Sammes e G. A. Tompsett, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria," *Soli State Ionics*, vol. 129, pp. 63-94, 2000.
- [62] D. H. Prasad, J. Lee, H. Lee, B. Kim e J. Park, "Correlation between the powder properties and sintering behaviors of nano-crystalline gadolinium-doped ceria," *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 11, pp. 523-526, 2010.
- [63] J. J. Plata, A. M. Márquez e J. F. Sanz, "Electron mobility via polaron hopping in bulk ceria: A first-principles study," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 117, pp. 14502-14509, 2013.
- [64] W. D. Kingery, Introduction to Ceramics, New York: John Wiley, 1976.
- [65] I. K. Naik e T. Y. Tien, "Small-polaron mobility in nonstoichiometric cerium dioxide," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 39, nº 3, pp. 311-315, 1978.
- [66] D. Ding, B. Liu, M. Gong, X. Liu e C. Xia, "Electrical properties of samaria-doped ceria electrolytes from highly active powders," *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 4529-4535, 2010.
- [67] H. E. Araujo e D. P. F. Souza, "Condutividade elétrica de CeO₂-10 mol% Gd₂O₃-x mol% Sm₂O₃ (0<x<2)," *Cerâmica*, vol. 59, pp. 235-241, 2013.
- [68] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi e H. Arai, "Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 18, pp. 527-531, 1988.
- [69] F. A. Kröger e H. J. Vink, "Relations between the concentrations of imperfections in solids," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 5, nº 3, pp. 208-223, 1958.

- [70] H. Hayashi, R. Sagawa, H. Inaba e K. Kawamura, "Molecular dynamics calculations on ceria-based solid electrolytes with different radius dopants," *Solid State Ionics*, vol. 131, pp. 281-290, 2000.
- [71] H. Hayashi, H. Inaba, M. Matsuyama, N. Lan, M. Dokiya e H. Tagawa, "Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides," *Solid State Ionics*, vol. 122, pp. 1-15, 1999.
- [72] J. Rey e E. Muccillo, "Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-ítria," *Cerâmica*, vol. 48, nº 307, pp. 157-162, 2002.
- [73] M. Mogensen, D. Lybye, N. Bonanos, P. Hendriksen e F. Poulsen, "Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structural oxides," *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 279-286, 2004.
- [74] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue e H. Arai, "Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 52, pp. 165-172, 1992.
- [75] A. Arabaci, "Effect of Sm and Gd dopants on structural characteristics and ionic conductivity of ceria," *Ceramics International*, vol. 41, pp. 5836-5842, 2015.
- [76] D. Ou, T. Mori, F. Ye, J. Zou, G. Auchterlonie e Drennan, "Oxygen-vacancy ordering in lanthanide-doped ceria: Dopant-type dependence and structural model," *Physical Review*, vol. 77, pp. 021108: 1-8, 2008.
- [77] T. Mori, J. Drennan, Y. Wang, G. Auchterloine, J. Li e A. Yago, "Influence of nano-structural feaature on electrolytic properties in Y2O3 doped CeO2 system," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 4, pp. 213-220, 2003.
- [78] F. Ye, T. Mori, D. R. Ou, J. Zou, G. Auchterlonie e J. Drennan, "Compositional and structural characteristics of nano-sized domains in gadolinium-doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 827-831, 2008.
- [79] T. Mori e J. Drennan, "Influence of microstructure on oxide ionic conductivity in doped CeO2 electrolytes," *Journal of electroceramics*, vol. 17, pp. 749-757, 2006.

- [80] F. Ye, T. Mori, D. R. Ou, A. N. Cormack, R. Lewis e J. Drennan, "Simulation of ordering in large defect clusters in galolinium-doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 1962-1967, 2008.
- [81] W. D. Callister Jr. e D. G. Rethwisch, *Ciência e engenharia de materiais: Uma Introdução*, Oitava ed., Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- [82] V. V. Kharton e F. M. B. Marques, "Mixed ionic-electronic conductors: effects of ceramic microstructure on transport properties," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 6, pp. 261-269, 2002.
- [83] A. Tschöpe, "Interface defect chemistry and effective conductivity in polycrystalline cerium oxide," *Journal of Electroceramics*, vol. 14, pp. 5-23, 2005.
- [84] T. Mori, R. Buchanan, D. R. Ou, F. Ye, T. Kobayashi, J. D. Kim, J. Zou e J. Drennan, "Design of nanostructured ceria-based solid electrolytes for development of IT-SOFC," *Journal Solid State Electrochemical*, vol. 12, pp. 841-849, 2008.
- [85] H. E. Araujo e D. P. F. Souza, "Condutividade elétrica de CeO₂ -10 Mol% Gd₂O₃ - x mol % Sm₂O₃ (0<x<2)," *Cerâmica*, vol. 59, pp. 235-241, 2013.
- [86] L. A. Villas-Bôas, "Nano céria dopada com gadolínia: condutividade elétrica e correlação com a micro e nanoestrutura.," Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSCar, São Carlos, 2013.
- [87] D. R. Ou, T. Mori, F. Ye, M. Takahashi, J. Zou e Drennan, "Microstructures and electrolytic properties of yttrium-doped ceria electrolytes: Dopant concentration and grain size dependences," *Acta Materialia*, vol. 54, pp. 3737-3746, 2006.
- [88] C. M. Lapa, D. P. F. Souza, F. M. L. Figueiredo e F. M. B. Marques, "Two-step sintering ceria-based electrolytes," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 2737-2741, 2010.
- [89] A. SOUZA, "Sinterização de Ce_{1-x}Eu_xO₂-(X/2) para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível de temperaturas intermediárias.," Programa de pós graduação em ciência e engenharia de materiais da UFRN, Natal, 2010.
- [90] J. M. G. Martínez, "Obtenção de eletrólitos sólidos com composição Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}, para aplicações em células a combustível.," Brasília, 2013.

- [91] M. P. Pechini, "Method of preparing +2 valent metal yttrium and rare earth ferrites". Williamstown Patente US3438723 A, Julho 1967.
- [92] R. A. Rocha, "Obtenção e caracterização de eletrólitos sólidos de céria-gadolínia.," Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, 2001.
- [93] R. A. Rocha e E. N. S. Muccillo, "Efeito da temperatura de calcinação e do teor de dopante nas propriedades físicas da céria-gadolínia preparada pela complexação de cátions com ácido cítrico," *Cerâmica*, vol. 47, nº 304, pp. 219-224, 2001.
- [94] Y. Dong, S. Hampshire, J. Zhou e G. Meng, "Synthesis and sintering of Gd-doped CeO₂ electrolytes with and without 1 at.% CuO doping for solid oxide fuel cell applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 5054-5066, 2011.
- [95] C. Kleinlogel e L. J. Gauckler, "Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions," *Solid State Ionics*, vol. 135, pp. 567-573, 2000.
- [96] H. Vu, D. Nguyen, J. G. Fisher, W. Moon, S. Bae, H. Park e B. Park, "CuO-based sintering aids for low temperature sintering of BaFe₁₂O₁₉ ceramics.," *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 1, nº 2, pp. 170-177, 2013.
- [97] Y. C. Hsiao e J. R. Selman, "The degradation of SOFC electrodes.," *Solid State Ionics*, vol. 98, pp. 33-38, 1997.
- [98] D. L. Chinaglia, G. Gozzi, R. A. M. Alfaro e R. Hessel, "Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino," *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 30, nº 4, pp. 1-9, 2008.
- [99] F. C. Fonseca, "Relação microestrutura-propriedade elétricas de compósitos cerâmicos à base de zircônia.," Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, 2001.
- [100] R. L. Grosso, "Densificação e condutividade elétrica da zircônia-escândia-céria.," Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, 2012.
- [101] B. Z. Matovic, D. M. Bucevac, M. Rosic, B. M. Babic, Z. D. Dohcevic-Mitrovic, M. B. Radovic e Z. V. Popovic, "Synthesis and characterization of Cu-doped ceria nanopowders," *Ceramics Internacional*, vol. 37, nº 8, pp. 3161-3165, 2011.

- [102] G. S. Godoi e D. P. F. Souza, "Efeito de íon aliovalentes nas propriedades elétricas de céria dopada com ítria," *Revista Matéria*, vol. 13, nº 3, pp. 512-521, 2008.
- [103] L. B. F. Costa e R. Neumann, "Quantificação de fases minerais e de amorfos por difração de raios X, método de refinamento de espectro multifásico total (método de Rietveld)," em *XV Jornada de Iniciação Científica - CETEM*, Rio de Janeiro, 2015.
- [104] M. J. C. Oliveira, M. R. Quirino, L. S. Neiva, L. Gama e J. B. Oliveira, "Síntese de óxido de cério (CeO₂) com alta área superficial por meio do método hidrotérmico assistido por microondas," *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 6, nº 3, pp. 170-174, 2011.
- [105] B. Cela, D. A. Macedo, G. L. Souza, A. E. Martinelli, R. M. Nascimento e C. A. Paskocimas, "NiO-CGO in situ nanocomposite attainment: One step synthesis.," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 2539-2544, 2011.
- [106] R. V. Wandekar, M. Ali, B. N. Wani e S. R. Bharadwaj, "Physicochemical Studies of NiO-GDC composites.," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 99, pp. 289-294, 2006.
- [107] R. O. Fuentes e R. T. Baker, "Structural, morphological and electrical properties of Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95} prepared by a citrate complexation method," *Journal of Power Sources*, vol. 186, pp. 268-277, 2009.
- [108] Y. Xia, Y. Bai, X. Wu, D. Zhou, Z. Wang, X. Liu e J. Meng, "Effect of sintering aids on the electrical properties of Ce_{0,9}Nd_{0,1}O_{2-δ}," *Solid State Sciences*, vol. 14, pp. 805-808, 2012.
- [109] H. Inaba, T. Nakajima e H. Tagawa, "Sintering behaviors of ceria and gadolinia-doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 106, pp. 263-268, 1998.
- [110] W. Huang, P. Shuk e M. Greenblatt, "Hydrothermal synthesis and properties of Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2} and Ce_{1-x}CaxO_{2-x} solid solutions.," *Chemistry of Materials*, vol. 9, pp. 2240-2245, 1997.
- [111] R. Peng, C. Xia, Q. Fu, G. Meng e D. Peng, "Sintering and electrical properties of (CeO₂)_{0,8}(Sm₂O₃)_{0,1} powders prepared by glycine-nitrate process.," *Materials Letters*, vol. 56, pp. 1043-1047, 2002.

- [112] B. Steele, "Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C," *Solid State Ionics*, vol. 129, pp. 95-110, 2000.
- [113] K. Huang, M. Feng e J. Goodenough, "Synthesis and electrical properties of dense $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ ceramics," *Journal American Ceramic Society*, vol. 81, pp. 357-362, 1998.
- [114] T. Kudo e H. Obayashi, "Mixed electrical-sonduction in fluorite-type $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$," *Journal Electrochemical Society*, vol. 9, pp. 123-415, 1976.
- [115] S. Zha, C. Xia e G. Meng, "Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells," *Journal Power Sources*, vol. 8, pp. 115-144, 2003.
- [116] M. Srivastava, K. Kumar, N. Jaiswal, N. K. Singh, D. Kumar e O. Parkash, "Enhanced ionic conductivity of co-doped ceria solid solutions and applications in IT-SOFs," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 10901-10906, 2014.
- [117] Villas-Boas, L. A., F. M. Figueiredo, D. P. F. Souza e F. M. B. Marques, "Zn as sintering aid for ceria-based electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 262, pp. 522-525, 2014.
- [118] Y. Dong, S. Hampshire, B. Lin, Y. Ling e X. Zhang, "High sintering activity Cu-Gd co-doped CeO_2 electrolyte for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 6510-6515, 2010.