



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPCEM

MAXWELL FERREIRA DE LIMA GARCIA

**Efeito do método de síntese na microestrutura e propriedades elétricas de
céria-cálcia**

João Pessoa-PB

2019

PPCEM/MESTRADO ACADÊMICO

MAXWELL FERREIRA DE LIMA GARCIA

**Efeito do método de síntese na microestrutura e propriedades elétricas de
céria-cálcia**

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

2019

G216e Garcia, Maxwell Ferreira de Lima.
Efeito do método de síntese na microestrutura e
propriedades elétricas de céria-cálcia / Maxwell Ferreira
de Lima Garcia. - João Pessoa, 2019.
79 f. : il.

Orientação: Daniel Araújo de Macedo.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. sol-gel protéico. 2. céria-cálcia. 3. eletrólitos sólidos. 4.
microestrutura. 5. espectroscopia de impedância. I. Macedo,
Daniel Araújo de. II. Título.

UFPB/BC

MAXWELL FERREIRA DE LIMA DE GARCIA

**Efeito do método de síntese na microestrutura e propriedades elétricas de
céria-cálcia**

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais, Universidade Federal da Paraíba, em 26 de fevereiro de 2019.

Banca examinadora:



Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

UFPB – Orientador

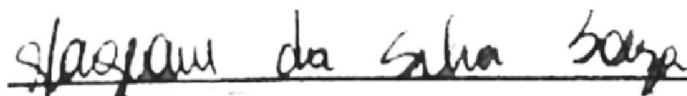
Prof^ª. Dra. Flávia de Medeiros Aquino

CEAR/UFPB



Prof^ª. Dra Sheila Alves Bezerra da Costa Rêgo

DEMAT/UFPB



Prof^ª. Dra. Glageane da Silva Souza

UFCG – Examinadora externa à Instituição

“Pra quem tem fé, a vida nunca tem fim...”

“A fé na vitória tem que ser inabalável.”

Trecho da música: Os anjos – O Rappa

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado à graça de uma segunda chance na terra e poder chegar até aqui com saúde e finalizar o curso, após a maior batalha da minha vida, meu renascimento. A minha querida Mãe Nadja Maria pela dedicação e amor todos esses anos e que sempre me deu apoio e a educação para meu desenvolvimento como pessoa, saiba que todas as minhas vitórias são suas também minha guerreira. Aos meus avôs José Alves e Maria do Carmo (padrinhos), nossos exemplos diários de seres humanos, nossos exemplos de casal, de caráter, que cuidam de toda a família sempre com muito amor, amo vocês. Aos meus tios Maria Carmem e Vladimir Lira, pela acolhida em sua residência, pelo apoio durante o período deste curso, o meu muito obrigado de coração, espero um dia poder fazer o mesmo, amo vocês! A minha namorada, Emanuelle Rodrigues por estar ao meu lado nesta caminhada e me apoiar nos momentos difíceis, te amo! Aos meus tios e tias que me deram apoio e conselhos nesses anos de curso, meus irmãos Ramon e Mariana, meus primos em que são muitos, mas cada um tem sua parcela de contribuição nesta grande trajetória.

A CAPES pelo aporte financeiro e aos professores da pós-graduação de ciência e engenharia de materiais, pelas contribuições na minha formação acadêmica e como pessoa, deixo aqui meus cordiais agradecimentos. Em especial ao meu orientador, professor Dr. Daniel Macedo, um grande pesquisador, grande pessoa, sempre buscando tirar o melhor dos alunos e nos incentivando a inovações, buscando o crescimento de seu alunado em pesquisa. Obrigado meu amigo, pela confiança, pela paciência, dedicação e ajuda. Agradecer a João Paulo Grilo, que mesmo distante, dispôs do seu tempo corrido para nos ajudar nas pesquisas, correções e nas dúvidas, contribuindo bastante nesta pesquisa, meu muito obrigado meu caro, espero lhe conhecer quando voltares de Portugal. Aos amigos que fizeram parte desta caminhada, nos estudos, nas pesquisas e ajudando no que era preciso, sempre com boa vontade, e as boas conversas, os levo como meus amigos: Chrystiano, Thayse, Rinaldo, Jakeline, Luciena, Rafael Alexandre, Vinícius, Thamyscira, Sandro, Aurino e outros que contribuíram de alguma forma.

Gratidão a todos.

RESUMO

A crescente busca por tecnologias que utilizam energia limpa tem provocado a descoberta de novas fontes de energia sustentável. Esse trabalho de pesquisa teve como objetivo principal estudar o efeito da rota de síntese na microestrutura e as propriedades elétricas de um material de eletrólito para a conversão eletroquímica de energia em células a combustível de óxido sólido. Um método sol-gel protéico e a rota de reação de estado sólido precedida de moagem de alta energia de uma mistura estequiométrica de CeO_2 + carbonato de cálcio (oriundo de pó de conchas de mariscos), foram utilizadas para sintetizar eletrólitos de céria-cálcia de composição $(\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{1,95})$. Os resultados de difratometria de raios X atestam a obtenção de solução sólida, livre de fases secundárias, em pós e amostras sinterizadas. A dopagem com 10% em mol de cálcia proporcionou densidades relativas acima de 95% em temperaturas de sinterização a partir de 1300°C. A caracterização microestrutural por STEM permitiu investigar o tamanho médio dos grãos e a porosidade residual. Amostras obtidas pelo método sol-gel apresentaram maior condutividade de contorno de grão devido à menor segregação do dopante. As propriedades elétricas foram analisadas por espectroscopia de impedância em atmosfera de ar. A condutividade total atinge $8 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ (método sol-gel protéico) e $1,3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ (reação de estado sólido) a 600°C para amostras sinterizadas a 1450°C. Estes valores são próximos aos reportados na literatura para cerâmicas de mesma composição obtidas por outras rotas de síntese.

Palavras-chave: sol-gel protéico, céria-cálcia, eletrólitos sólidos, microestrutura, espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

The growing search for clean energy technologies has led to the discovery of new sources of sustainable energy. This research aimed to study the effect of the route of synthesis on the microstructure and the electrical properties of an electrolyte material for the electrochemical conversion of energy to solid oxide fuel cells. A sol-gel protein method and the solid state reaction route preceded by high-energy grinding of a stoichiometric mixture of CeO_2 + calcium carbonate (from shellfish powder) were used to synthesize citric-calcium electrolytes from composition $(\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95})$. The results of X-ray diffractometry confirm the obtainment of solid solution, free of secondary phases, in powders and sintered samples. Doping with 10 mol% of calcium gave relative densities above 95% at sintering temperatures from 1300 °C. The microstructural characterization by STEM allowed to investigate the average grain size and the residual porosity. Samples obtained by the sol-gel method show higher grain boundary conductivity due to lower dopant segregation. The electrical properties were analyzed by impedance spectroscopy in air atmosphere. The total conductivity reaches $8 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ (sol-gel protein method) and $1,3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ (solid state reaction) at 600 °C for samples sintered at 1450 °C. These values are close to those reported in the literature for ceramics of the same composition obtained by other synthesis routes.

Keywords: protein sol-gel, ceria-calcium, solid electrolytes, microstructure, impedance spectroscopy.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	16
2.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1 Células a combustível.....	17
2.2 Células a combustível de óxido sólido (CCOS)	20
2.3 Componentes das células a combustível de óxido sólido.....	24
2.3.1 Catodo.....	24
2.3.2 Anodo	25
2.3.3 Eletrólitos sólidos	27
2.4 Eletrólitos a base de céria.....	29
2.4.1 Soluções sólidas a base de céria	29
2.4.2 Formação de defeitos cristalinos.....	31
2.4.3 Condutividade do óxido de cério	32
2.4.4 Condutividade eletrônica	33
2.4.5 Condutividade iônica	34
2.4.6 Condutividade total.....	35
2.5 Espectroscopia de Impedância	36
2.6 Técnica sol-gel protéica modificado com gelatina	41
2.7 Reação de Estado Sólido.....	43
3.METODOLOGIA.....	44
3.1 Materiais	45
3.2 Obtenção da matéria prima	45
3.2.1 Método Sol-gel protéico	45
3.2.2 Reação de estado sólido.....	46
3.2.3 Preparação das Pastilhas	48
3.3 Caracterização dos pós e pastilhas	48
3.3.1 Difractometria de raios X (DRX).....	48
3.3.2 Densidade Relativa	49
3.3.3 Microscopia Eletrônica	50
3.3.4 Caracterização por Espectroscopia de impedância	50
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52

4.1 Difração de raios X	52
4.2 Densidade geométrica	56
4.3 Microscopia eletrônica de Varredura e transmissão – STEM	58
4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura dos pós	58
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas	60
4.4 Caracterização elétrica	63
5.CONCLUSÕES	72
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
REFERÊNCIAS	74

Lista de Figuras

Figura 1 - e-Bio “Nissan Intelligent Power”. Primeiro veículo do mundo com sistema CCOS via bioetanol.	18
Figura 2: Configuração da uma célula combustível.....	19
Figura 3: Classificação das células de acordo com o tipo de eletrólito e temperatura de operação.	20
Figura 4 – Funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido.	21
Figura 5 – Diferentes configurações de células suportadas.	23
Figura 6 – Formatos tubular e planar das CCOS.	23
Figura 7 – Forma geral do óxido tipo Fluorita.....	29
Figura 8 – Estrutura cristalina cúbica da fluorita adaptada com solução sólida de céria dopada com íons de cálcio.	35
Figura 9 – Representação da condutividade da CeO_2 em função das pressões parciais de oxigênio.....	36
Figura 10 – Representação da impedância no plano complexo, com sua parte real e imaginária (Diagrama de Argand).	37
Figura 11 – Gráfico de Nyquist dos semicírculos correspondentes às diferentes contribuições de impedância.	38
Figura 12 – Modelo de camada de tijolos representando microestrutura ideal.	39
Figura 13 – Diagrama esquemático de extração da gelatina a partir do colágeno....	42
Figura 14 – Fluxograma de etapas seguidas no desenvolvimento dos objetivos.....	44
Figura 15 – (A) Resina polimérica e (B) material precursor do tratamento térmico à 300 °C por 2 h.	46
Figura 16 – Material resultante do tratamento térmico a 700 °C.	46
Figura 17 – Pastilhas moldadas por prensagem isostática e sinterizadas a 1450°C.48	
Figura 18 – Difractogramas de pós de $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) calcinados a 900°C em ar.	52
Figura 19 – Difractogramas de raios X de pós de $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, (A) Sol-gel e (B) Moagem.	53
Figura 20 – Refinamento Rietveld dos difratogramas das pastilhas sinterizadas nas temperaturas 1300-1450°C para os dois métodos utilizados.	54

Figura 21 – Imagem de STEM dos pós precursores $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ sintetizados por a) método sol-gel protéico e por b) e c) moagem mecânica tratados termicamente a 700°C e 900°C por 2h, respectivamente.	59
Figura 22– Análise granulométrica dos pós $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ obtidos pelos métodos de síntese propostos.	59
Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura e transmissão das amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ obtidas por sol-gel protéico em temperatura de sinterização (1300-1450°C).	60
Figura 24 – Microscopia eletrônica de varredura e transmissão das amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ obtidas por Moagem de alta energia em temperatura de sinterização (1300-1450°C).	61
Figura 25 – Imagens de SEM e EDS para as amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ sinterizadas a 1400°C. a) SEM Sol-gel; b) SEM Moagem; c) EDS Sol-gel; d) EDS Moagem.	62
Figura 26 – Diagramas de Nyquist obtidos a 250°C, para amostras sinterizadas entre 1350°C e 1450°C.	64
Figura 27 – Valores de condutividade total das amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ das amostras sinterizadas (1300-1450°C) em função da temperatura de ensaio.	66
Figura 28 – Gráficos de Arrhenius da condutividade no interior dos grãos das amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	67
Figura 29 – Gráficos de Arrhenius da condutividade nos contornos de grão das amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	68
Figura 30 – Gráficos de Arrhenius da condutividade total, comparação das amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (1300-1450°C), Céria pura e CGO (1500°C).	69

Lista de tabelas

Tabela 1 – Valores de capacitância característicos das regiões do interior do grão, contorno de grão e interface amostra-eletrodo de materiais cerâmicos.....	41
Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese, formulação química, origem de fabricação e pureza.....	45
Tabela 3 – Dados geométricos: espessura (E) e diâmetro (D) das amostras sinterizadas de 1300 a 1450°C.	50
Tabela 4– Parâmetros cristalográficos e índices de concordância das amostras em diferentes temperaturas de sinterização.	55
Tabela 5 – Densidade relativa média calculada para os dois métodos de obtenção em função da temperatura de sinterização.	57
Tabela 6 – Tamanho médio dos grãos por análise estatística de amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ sinterizadas em diferentes temperaturas para os dois métodos de síntese.....	63
Tabela 7 – Comparativo dos valores de condutividade total, energia de ativação da céria dopada com cálcio.....	71

Lista de Abreviaturas

AFC	Célula Combustível Alcalina
BLM	Modelo camada de tijolos (brick-layer)
CCOS	Célula combustível de óxido sólido
CGO	Eletrólito de céria dopado com gadolínio
DRX	Difratometria de Raios-X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
ICSD	(Inorganic Crystal Structure Database)
ICDD	(International Center for Diffraction Data)
JCPDS	(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
LSM	Catodo de Lantânio, estrôncio e manganês
MCFC	Célula Combustível de Carbonato Fundido
Nyquist	Diagrama dos espectros de impedância
PAFC	Célula Combustível de Ácido Fosfórico
PEMFC	Célula Combustível de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons
RITA/RISTA	Rotina de análises das transformadas de Fourier (refinamento Rietveld)
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell - Célula Combustível de Óxido Sólido
STEM	Microscopia eletrônica de varredura e transmissão
YSZ	Zircônia estabilizada com Ítria

1. INTRODUÇÃO

A crescente busca por tecnologias que utilizam energia limpa tem provocado a descoberta de novas fontes de energia sustentável. As células combustíveis são citadas como uma tecnologia de produção de energia limpa que vem se sobressaindo, devido a sua capacidade de conservação de energia química em energia elétrica e poucos danos ambientais. O avanço tecnológico nesses dispositivos já pode ser notado em centrais elétricas, veículos e equipamentos eletrônicos portáteis, com uma vasta gama de outros produtos que futuramente estarão utilizando esta tecnologia.

Diante disso, nos últimos 20 anos, as pesquisas em um tipo específico de célula a combustível, denominada célula a combustível de óxido sólido (CCOS ou SOFC, do inglês *Solid Oxide Fuel Cell*) vem tendo resultados bem otimistas. A elevada eficiência energética justifica o crescente interesse das CCOS em comparação a outros sistemas de produção de energia. A unidade básica de uma CCOS consiste essencialmente de dois eletrodos porosos separados por um eletrólito denso. Os íons O^{2-} procedentes da reação de redução do oxigênio no catodo migram através do eletrólito denso até a estrutura porosa do anodo. Chegando ao anodo, os íons O^{2-} promovem a reação de oxidação do combustível, sendo corrente elétrica e água, os produtos dessa reação. Tecnicamente, a concepção de uma CCOS encontra algumas limitações quanto à seleção e ao processamento de materiais com relação a eletrólitos e eletrodos. (WENDT, GOTZ, LINARDI, 2000) (SINGAL, 2004).

Os estudos em CCOS's são motivados pelo fato de que o desempenho dos seus componentes depende da interação de um grande número de fatores. O desenvolvimento de materiais de eletrólito eficientes para aplicação em CCOSs de alto desempenho abrange muitos aspectos da Ciência e Engenharia de Materiais, incluindo síntese química, processamento cerâmico, propriedades mecânicas, caracterização elétrica e microestrutural.

1.1 OBJETIVOS

Essa dissertação teve como objetivo principal estudar a microestrutura e as propriedades elétricas de eletrólitos cerâmicos de céria dopada com íons de cálcio, obtidos por duas rotas de síntese distintas. A primeira rota consiste em um método sol gel protéico (que faz uso de gelatina) e a outra rota trata-se do método de reação do estado sólido precedido de moagem de alta energia de uma mistura de céria comercial e pó de conchas de mariscos (fonte natural de CaCO_3).

Para o cumprimento do objetivo proposto serão contemplados os seguintes objetivos específicos:

- Estudar o efeito da rota de síntese na estrutura cristalina e morfologia dos pós de céria dopada com 10% em mol de cálcio ($\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{1,95}$);
- Verificar o efeito da rota de síntese na densificação, microestrutura e propriedades elétricas dos eletrólitos à base de céria;
- Analisar a correlação microestrutura – propriedade elétrica.

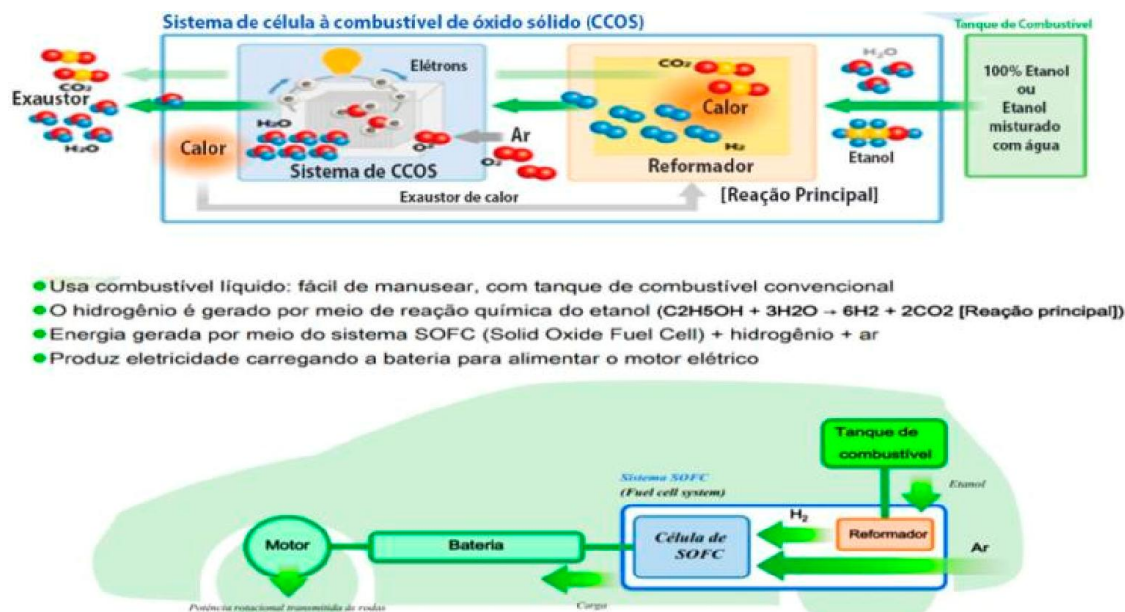
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Células a combustível

A Célula a Combustível (Fuel Cell) é um dispositivo eletroquímico que converte diretamente a energia química fornecida por um combustível (hidrogênio) e por um oxidante (oxigênio) em energia elétrica e vapor de água. Este vapor de água pode nos fornecer energia térmica (calor) para diversas finalidades, inclusive para gerar mais energia elétrica (co-geração). As Células a Combustível possuem a eficiência termodinâmica não limitada pelo “Ciclo de Carnot” e são sistemas extremamente silenciosos e com agressão mínima ao meio ambiente, se comparados com os processos convencionais de geração de energia elétrica. Essa vantagem depende, entretanto, de como os combustíveis que serão utilizados podem ser reformados para produzir hidrogênio (H_2) ou dióxido de carbono (CO_2). (VARGAS et al. 2007)

A possibilidade de usar diversos combustíveis é uma das principais vantagens das células a combustível tais como: hidrogênio, metano, etanol, metanol, biogás, e bioetanol (Figura 1). (CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001) (OMEROD, 2003)

Figura 1 - e-Bio "Nissan Intelligent Power". Primeiro veículo do mundo com sistema CCOS via bioetanol.



Fonte: Adaptado de (NISSAN MOTOR COMPANY, 2016).

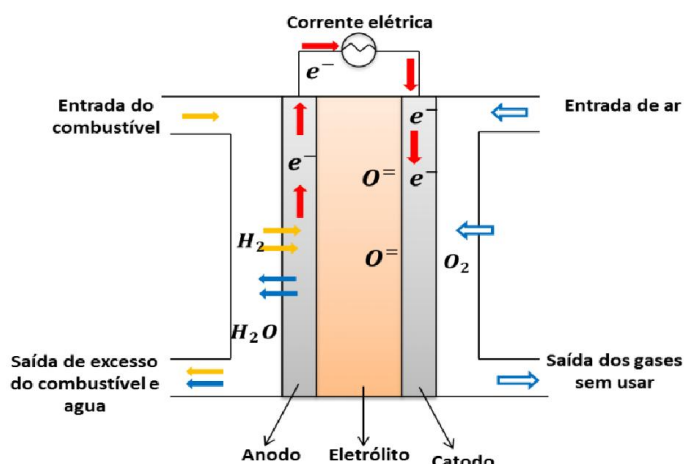
De acordo com Vargas, et al. (2008) e Florio, et al. (2007), o cenário dos materiais cerâmicos vêm sendo amplamente estudado na área de células a combustível, pois os óxidos cerâmicos geralmente apresentam atividade catalítica muito baixa para deposição de carbono e, ao mesmo tempo, podem exibir atividade catalítica apreciável para a oxidação de hidrocarbonetos.

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). (FUEL CELL HANDBOOK, 2004) (NASCIMENTO, MOHALLEM, 2009). Além desses componentes, os sistemas de células a combustíveis ainda são formados por materiais interconectores e selantes.

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 (BOND, 2011). Devido à porosidade dos eletrodos, os gases penetram nos seus interiores de maneira que haja um contato entre gás, eletrodo e eletrólito (Figura 2). A alta densidade do eletrólito impede que os gases (combustível e oxidante) se misturem, permitindo apenas a condução dos íons. (WENDT, GOTZ, LINARDI, 2000) e (KAWAMOTO, 2008)

Figura 2: Configuração da uma célula combustível.

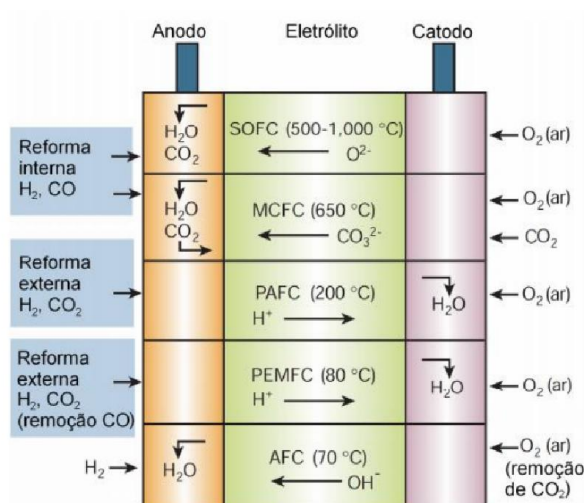


Fonte: (FLORIO et al., 2004).

Diante disto, para eletrólitos condutores de íons, os íons formados são transportados através do eletrólito que se contrasta 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. (LARMINIE E DICKS, 2003)

Segundo Florio, et al. (2004), as células a combustível são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito (Figura 3) e consequentemente, a temperatura de operação. Os cinco principais tipos são: a AFC (Alkaline Fuel Cell - CaC Alcalina), PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - CaC de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons) e PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell - CaC de Ácido Fosfórico); e as células de alta temperatura são constituídas em MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell - CaC de Carbonato Fundido) e SOFC (Solid Oxide Fuel Cell - CaC de Óxido Sólido).

Figura 3: Classificação das células de acordo com o tipo de eletrólito e temperatura de operação.



Fonte: (GIL, 2006).

Além da classificação pelo tipo de 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 (FUEL CELL HANDBOOK, 2004).

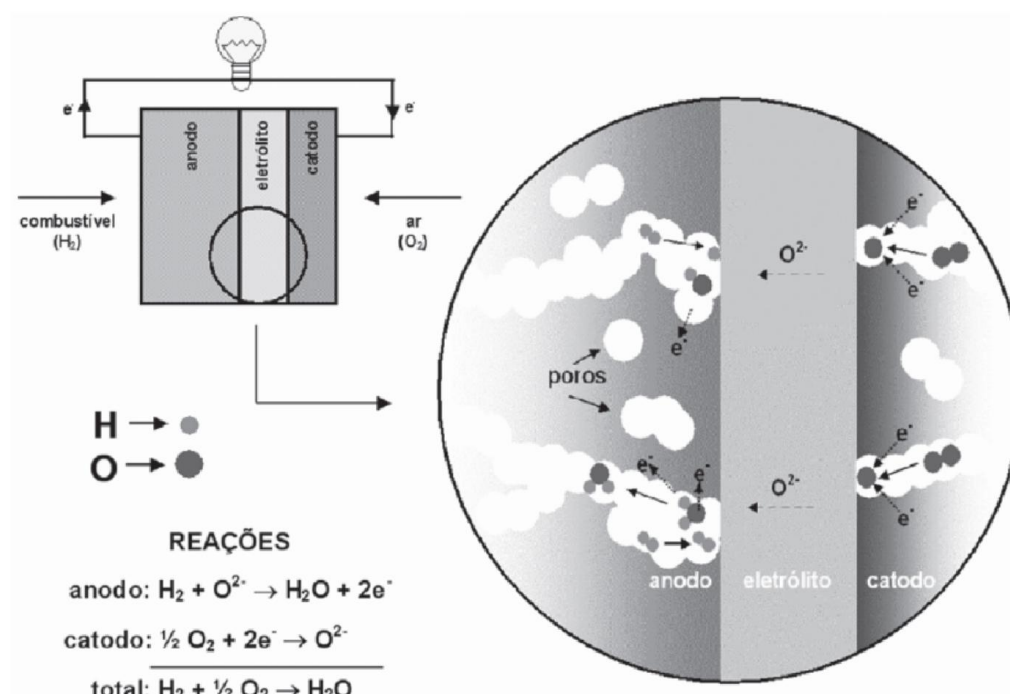
2.2 Células a combustível de óxido sólido (CCOS)

A CCOS apresenta todos os componentes em estado sólido, possibilita a utilização de diferentes processos de obtenção. Diante disso, ela se diferencia dos outros tipos de células, pois só possuem em sua estrutura materiais cerâmicos, evitando problemas de corrosão e problemas nos eletrólitos. (SHAO et al., 2012) (GÓNZALEZ, 2007).

A CCOS é composta por dois eletrodos porosos (anodo e catodo), que tem a função de permitir a passagem do gás até a interface eletrodo – eletrólito e vice-versa, separados pelo eletrólito cerâmico. O eletrólito favorece o transporte dos íons

óxido entre os eletrodos, como apresentado na Figura 4. É importante ressaltar que as reações importantes ocorrem nas interfaces dos eletrodos com o eletrólito.

Figura 4 – Funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido.



Fonte: (FLORIO et al., 2007).

A célula a combustível de óxido sólido tem funcionamento quando o hidrogênio é alimentado no ânodo sofrendo uma reação de oxidação (Equação 1), dividindo-se em cátions de hidrogênio e elétrons:

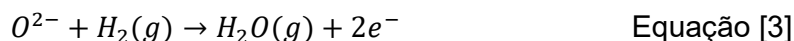


Os elétrons produzidos são conduzidos para o circuito externo gerando corrente elétrica até chegar ao cátodo para participar do processo de redução do oxigênio (Equação 2):



Os íons liberados O^{2-} são transportados através do eletrólito mediante saltos sucessivos, de um sitio vazio a outro, até chegar ao ânodo, onde ocorre a reação de

oxidação ao juntar-se com o combustível (hidrogênio), produzindo elétrons que são conduzidos para o circuito externo gerando corrente elétrica na célula e uma molécula de água (Equação 3):



De maneira simplificada, é possível calcular a eficiência teórica (Equação 5) de uma CCOS, considerando a reação global que ocorre na célula, dada pela Equação 4:



E a eficiência (η) é dada por:

$$\eta = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \quad \text{Equação [5]}$$

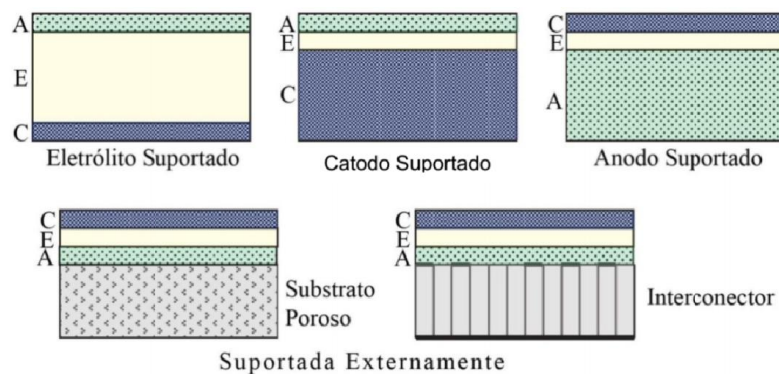
Onde ΔG^0 é a energia livre de Gibbs e ΔH^0 é a entalpia, ambos os valores são estimados para a reação global a uma determinada condição de pressão e a temperatura de operação da célula.

Segundo Hibino, et al. (2000), as altas temperaturas de operação são vantajosas pela flexibilidade no uso de combustíveis. Pode-se utilizar desde o gás hidrogênio puro, derivados de biomassa e até combustíveis formados por hidrocarbonetos, mesmo que ocorram emissões de CO_2 , ainda assim a quantidade é reduzida quando comparada as emissões de motores a combustão. Além disso, seus constituintes são fixos, o que gera uma diminuição dos ruídos durante seu funcionamento e podendo ser usadas em aplicações domésticas, industriais, estações de geração de eletricidade e até veículos automotores. (LARMINIE E DICKS, 2003), (AMADO, et al., 2007)

Existem alguns padrões de design da célula unitária em diferentes configurações, onde 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). No padrão de célula auto suportada, um dos componentes possui uma camada mais espessa e dá o apoio estrutural da célula, podendo ter configurações como eletrólito suportado, catodo suportado ou anodo suportado. No padrão com suporte externo, todas as partes da célula, são

depositadas em camadas finas sobre um interconector ou um suporte poroso (MINH, 2000). A representação dessas configurações pode ser vista na Figura 5.

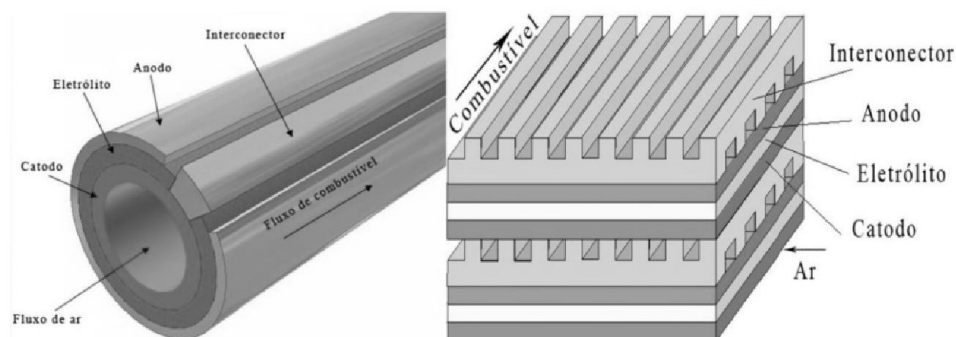
Figura 5 – Diferentes configurações de células suportadas.



Fonte: (MINH, 2004)

As CCOS podem ser construídas seguindo formatos tubular ou planar (Figura 6). No formato tubular as diferenças dos coeficientes de expansão térmica dos materiais envolvidos são minimizadas, evitando a formação de trincas e delaminações. Além disso, a estrutura é vedada pelos próprios componentes, eliminando a necessidade de um selante (LARMINIE; DICKS, 2003). A célula no formato planar limita-se em eletrodos e eletrólitos planos, separados por interconectores. A desvantagem desse sistema é o longo tempo necessário para aquecer e resfriar, e a necessidade de uma vedação adequada para evitar a perda de gases. (CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001) (MINH, 2004)

Figura 6 – Formatos tubular e planar das CCOS.



Fonte: (MINH, 2004).

2.3 Componentes das células a combustível de óxido sólido

2.3.1 Catodo

Promover os sítios reacionais para a redução eletroquímica do oxidante é a principal função do catodo. Portanto, segundo Cela, et al. (2011), o material escolhido para catodo deve ser estável em ambiente oxidante e ter condutividade eletrônica suficiente (200 S.cm^{-1}) assim como atividade catalítica para a reação do gás oxidante em condições de operação.

Normalmente os eletrodos são fabricados com estrutura cristalina do tipo perovskita, com íons da serie dos lantanídeos, e de acordo com Amado, et al. (2007), apresentam alta atividade catalítica para redução do oxigênio e alta condutividade eletrônica. Estes materiais que possuem estruturas perovskitas do tipo ABO_3 são os mais utilizados, como as cerâmicas de LaSrMnO_3 (LSM), onde os íons dos sítios (A) são substituídos por estrôncio ou gadolínio. (FUEL CELL HANDBOOK, 2004).

Uma série de processos ocorre na superfície do catodo, em seu volume, e contornos de tripla fase, sítios eletroquímicos onde ocorre a reação de redução de oxigênio, regiões de contato gás/eletrodo/eletrólito. A difusão gasosa (externa ao eletrodo ou em seus poros); adsorção ou dissociação do oxigênio na superfície do eletrodo ou eletrólito; difusão do oxigênio adsorvido e transferência de carga através da interface eletrodo/eletrólito são alguns exemplos de processos que podem ser limitantes nas reações catódicas.(VARGAS, 2012).

Na literatura, os relatos de Florio, et al. (2004), Larminie e Dicks (2003), Nascimento e Mohallem (2009) apontam, que os catodos devem ser fabricados facilmente e a um baixo custo, atendendo os 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.

A escolha do material apropriado para uso em catodos é dependente principalmente da temperatura de operação da célula e do material cerâmico do eletrólito, e além do mais, 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. (NASCIMENTO, MOHALLEM, 2009)

Em temperaturas de operação mais elevadas, este material atende aos requisitos necessários, pois seu coeficiente de expansão térmica (aproximadamente $11,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) é próximo ao dos eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) (AMADO et al., 2007).

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 LSM o catodo favorito para aplicação em CCOS de altas temperaturas. Catodos alternativos, como as cobaltitas de lantânio dopadas com Sn e Fe, e compósitos de céria dopada com íons de terras raras, são materiais indicados para operar em temperaturas intermediárias, entre 600 e 800°C . (VARGAS, 2012).

2.3.2 Anodo

Segundo Florio, et al. (2004), o anodo é o componente definido como sendo 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. 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.

Entre outras funções 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 os requisitos básicos deste eletrodo são de: ter boa condutividade elétrica, alta atividade eletrocatalítica, ser estável em atmosfera redutora, ter espessura mínima para evitar perdas por transferência de massa, sua porosidade deve estar entre 20 e 40%, ter coeficiente de expansão térmica compatível com os outros componentes e promover reações de reforma interna dependendo do combustível utilizado (NASCIMENTO, MOHALHEM, 2009) (VARGAS et al., 2012).

Há necessidade de que o material seja um bom condutor elétrico e tenha atividade catalítica, pois está em uma atmosfera redutora com a possibilidade do uso de metais que não se oxidem a altas temperaturas, tais como níquel, cobre ou cobalto. Porém devido ao menor custo, o níquel tem sido a melhor escolha (LARMINIE, DICKS, 2003) (HIBINO et al., 2000).

Larminie e Dicks (2003), ainda destacam que a desvantagem do uso do níquel está na alta expansão térmica e sinterização na temperatura de operação da célula, reduzindo a porosidade necessária para o anodo. Para contornar estes problemas, é feito um compósito entre o metal e uma cerâmica, chamado de cermet, 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 (HIBINO et al., 2000).

Os cermets mais comuns são constituídos por níquel e zircônia estabilizada com ítria (YSZ), de acordo com Nascimento e Mohallem (2009), tendo como características: baixo custo, estabilidade em atmosfera redutora e em altas temperaturas e coeficientes de expansão próximos aos dos demais componentes.

As pesquisas de Florio, et al. (2004) e Vargas, et al. (2012), descrevem que nos cermets o níquel é impedido de sofrer sinterização, pois o coeficiente de expansão térmica é reduzido e a aderência entre o eletrodo e eletrólito é melhorada. A principal desvantagem 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. Larminie e Dicks (2003) investigaram

algumas composições de cermets para tentar resolver este problema, tais como Ru/GDC, Ni/GDC e Cu/SDC, em temperaturas entre 500 e 800°C.

2.3.3 Eletrólitos sólidos

Os eletrólitos sólidos são compostos sólidos nos quais ocorre condução iônica e podem ser aplicados em diversos dispositivos, tais como sensores, medidores de oxigênio e baterias. O eletrólito de uma célula a combustível de óxido sólido, é o responsável por conduzir o íon oxigênio (O^{2-}) do catodo até o anodo. Idealmente, um eletrólito sólido é um condutor iônico e um isolante eletrônico (LARMINIE, DICKS. 2003).

De acordo com Florio, et al. (2004), Singhal (2003) e Kendal (2003), a condutividade elétrica dos eletrólitos sólidos para uso em células a combustível deve ser exclusivamente iônica, o portador de carga sendo um íon associado com o oxidante (O_2) ou com o combustível (H_2 , hidrocarbonetos, etc). Então a escolha se reduz geralmente a eletrólitos sólidos condutores de íons O^{2-} ou H^+ . As propriedades que os eletrólitos devem necessariamente apresentar, fixadas por considerações eletroquímicas e pela alta temperatura de operação, são:

- alta condutividade iônica (maior que $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ a 900°C);
- baixo número de transferência eletrônica ($< 10^{-3}$ a 900°C);
- estabilidade de fase desde a temperatura ambiente até $\approx 1100^\circ\text{C}$;
- expansão térmica compatível com a dos demais componentes da célula;
- compatibilidade química com os materiais de eletrodos e de interconexão, e com o oxigênio e o material combustível;
- Apresentar boa densificação ($\leq 92\%$ densidade teórica), a fim de impedir a passagem dos gases pelos poros;
- mecanicamente resistente, com resistência à fratura maior que 400 MPa à temperatura ambiente e baixo custo.

Para um cerâmico atuar como eletrólito sólido, deve dispor de uma concentração de defeitos iônicos por volta de 10^3 vezes superior à de defeitos eletrônicos. Deste modo, um eletrólito sólido é uma cerâmica, onde o número de defeitos iônicos foi aumentado por meio da formação de solução sólida (condutores extrínsecos). (GOODENOUGH, 2003).

Os quatro principais sistemas de materiais condutores de íons O^{2-} para aplicação como eletrólitos sólidos em CCOS, são cerâmicas à base de zircônia e céria, contendo estrutura cúbica do tipo fluorita, perovskitas à base de galato de lantânio dopado e os silicatos de lantânio com estrutura apatita. As células fabricadas com eletrólitos sólidos de óxido de zircônia contendo aditivos chegavam a alcançar temperaturas de operação de 800 a 1000°C. (FLORIO et al., 2004).

O material mais utilizado e desenvolvido tecnologicamente para eletrólitos é a zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria (YSZ), $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$. A maior condutividade iônica e melhor estabilidade mecânica, segundo Almeida (2014), encontra-se na zircônia em fase cúbica, quando comparada as fases monoclinica e tetragonal. A adição de ítria tem como finalidade a estabilização da fase cúbica da zircônia em temperatura ambiente.

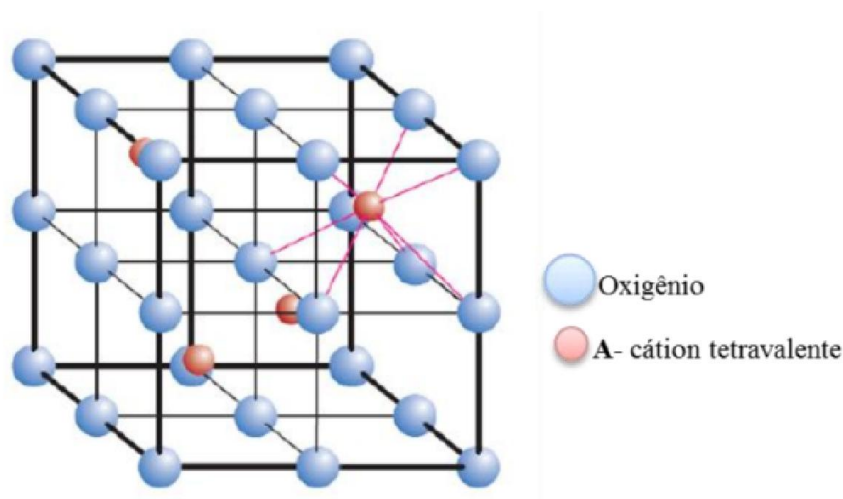
Os eletrólitos a base de óxido de cério dopado com óxidos de terras raras (gadolínio, samário, entre outros), tem mostrado condutividades maiores que os eletrólitos de zircônia na mesma temperatura equivalente, tendendo a criar condutividades eletrônicas em atmosferas redutoras devido o aumento da concentração de Ce^{3+} . Porém, segundo Nascimento e Mohallem (2009), Larminie e Dicks (2003) e Almeida (2014) os óxidos de bismuto estabilizados não apresentam a mesma estabilidade química da YSZ. Os óxidos de bismuto apresentam elevada condutividade iônica e alta reatividade, mas são facilmente reduzidos e têm baixa resistência. As estruturas do tipo fluorita se sobressaem por suportar uma desordem atômica, sendo a mesma gerada pela adição de outros cátions ou pelas reações de redução ou oxidação, mantendo a capacidade de conduzir íons de oxigênio e se destacando em aplicações onde as propriedades condutoras serão relevantes. (NASCIMENTO, MOHALLEM, 2009).

O custo de operação aumenta devido às elevadas temperaturas das CCOS, segundo Wincewicz e Cooper (2005), a temperatura de operação se torna uma

barreira para a fabricação e aplicação, diminuindo a vida útil e limitando as opções de materiais. Diante disso, existe a razão pelo interesse no desenvolvimento de cerâmicas condutoras iônicas a temperaturas moderadas, tendo o óxido de cério dopado como alternativa interessante, segundo (YAHIRO et al., 1988).

Na forma apresentada na figura 7, a estrutura tipo fluorita possui uma estrutura de rede cúbica simples de oxigênio com estruturas cúbicas centradas na célula alternadamente, e oito cátions.

Figura 7 – Forma geral do óxido tipo Fluorita.



Fonte: (SKINER, 2003).

2.4 Eletrólitos a base de céria

2.4.1 Soluções sólidas a base de céria

Um dos sistemas mais promissores para a aplicação como eletrólitos sólidos em células combustíveis são as soluções sólidas a base de céria, atuando em temperaturas intermediárias. Quando a céria possui algum íon dopante o processo de condução se torna predominantemente iônico, já que a céria pura é um condutor eletrônico.

Ao adicionarmos íons de terras raras na estrutura da céria, os valores de condutividade em altas temperaturas (1000°C) são comparáveis com as condutividades a temperaturas intermediárias, como no caso da zircônia estabilizada com ítria. Segundo Kharton, Marques e Atkinson (2004), nos eletrólitos à base de céria, encontra-se o mais alto nível de transporte de íons oxigênio, onde o mesmo é característico das soluções sólidas $\text{Ce}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_{(2-\delta)}$, quando $\text{M} = \text{Gd}$ ou Sm e $X = 0,1 - 0,2$. O transporte iônico é parcialmente bloqueado pelos contornos de grão, sendo esta uma contribuição extra à resistência total, que é dependente de impurezas que segregam nos contornos, e das próprias características elétricas dos contornos de grão, onde se verifica o desaparecimento de defeitos transportadores de carga (vacâncias). Estudos têm demonstrado que o CGO10 ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) tem a mais alta condutividade de rede, enquanto que o CGO20 ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$) tem maior condutividade total devido sua contribuição de contorno de grão ser mais tolerante a impurezas.

As maiores dificuldades encontradas na obtenção de eletrólitos de céria são as altas temperaturas de sinterização (> 1400 °C) para alcançar altos níveis de densificação (> 95% da densidade teórica), mesmo sendo usados métodos químicos de preparação. O uso de aditivos de sinterização surge como uma das alternativas para que seja capaz de se produzir eletrólitos sólidos com níveis ideais de densificação em temperaturas de sinterização menores. Outras caracterizações devem ser feitas para estudar possíveis causas da diminuição da condutividade iônica que é a característica de maior interesse no estudo de eletrólitos sólidos para CCOS.

Como a utilização do aditivo de sinterização pode envolver uma co-dopagem, deve-se também se considerar o elemento dopante na composição da cerâmica à base de céria. Dentre os vários estudos que citam a utilização de aditivos de sinterização em eletrólitos à base de céria, merecem destaque os que utilizaram os seguintes íons de metais de transição ou alcalinos:

- Zhao e Du (2017) relatam que a céria dopada com teores de cálcio variando até 15% em mol, reduzem a temperatura de sinterização atuando como agente de sinterização e contribuem em alcances de densidades relativas superiores a 95%.
- Nicholas e Jonghe (2007) investigaram o efeito da co-dopagem, com pequenas inclusões (1, 3 e 5% molar) de vários cátions, na céria dopada com

10% em mol de gadolínia. Os resultados obtidos por dilatometria revelam que Cu, Co, Fe, Mn, Li e Zn reduzem a temperatura de sinterização, enquanto que os elementos Ca, Mg e Ni pouco atuam como aditivo de sinterização e que o Al e K aumentaram a temperatura de sinterização da céria.

- Dong et al., (2011) relatam que a adição de 1% molar de CuO, em eletrólitos de céria dopada com 20% em mol de gadolínia, reduz a temperatura de sinterização de 1400 para 1000 °C, permitindo a obtenção de uma cerâmica com 96% de densidade teórica e condutividade elétrica de 0,026 S.cm⁻¹ a 600 °C.

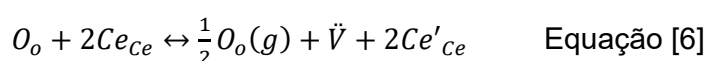
2.4.2 Formação de defeitos cristalinos

A alta concentração de vacâncias de oxigênio tem grande importância na condução de oxigênio, pois a mesma é dada por sucessivos saltos dos íons O²⁻ nestas posições vacantes dentro da estrutura cristalina. Estas vacâncias podem ter características que podem ser próprias do material, ou causadas pela adição de outro cátion na rede, ou seja, podem ser de natureza intrínseca ou extrínseca, respectivamente.

Segundo Muccillo (2008), a condução em condutores intrínsecos ocorre mediante agitação térmica, ou seja, em baixas temperaturas as vacâncias de oxigênio se encontram ordenadas na estrutura cristalina, porém, em altas temperaturas as vacâncias adquirem mobilidade suficiente, e passam para um estado desordenado na sub-rede aniônica. Esta transição se dá por meio de uma transformação de fase, sendo que a fase de alta temperatura e alta condutividade apresenta melhor simetria cristalina. Dessa forma, as aplicações de um condutor intrínseco estão primariamente relacionadas com a temperatura de transição de fase. Ainda assim, os defeitos intrínsecos não provocam alterações consideráveis na estequiometria quando causados por agitação térmica, entretanto, uma grande quantidade de defeitos é formada em atmosferas redutoras, formando vacâncias na rede cristalina (céria perde átomos de oxigênio para o ambiente,) induzindo a redução do estado de oxidação do cério de Ce⁴⁺ para Ce³⁺ para que a neutralidade elétrica da rede seja mantida.

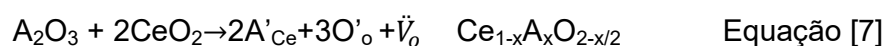
Já para os materiais extrínsecos, Ferreira (2011) relata que, ao se adicionar um cátion de valência menor, o mesmo irá substituir parcialmente um cátion de valência maior gerando vacâncias de oxigênio. O óxido de cério pode apresentar defeitos intrínsecos e extrínsecos, pois a formação de defeitos intrínsecos é causada mediante agitação térmica ou pela exposição a atmosferas redutoras, já os defeitos extrínsecos, são formados pela adição de impurezas ou pela introdução de dopantes na rede cristalina.

A equação de equilíbrio (Equação 6) descreve a redução do cério, sendo representada mediante a notação de Kroger e Vink:



Onde, O_o e Ce_{Ce} representam os íons oxigênio e cério em suas respectivas posições, $\ddot{V}_o$ refere-se a vacância criada no sítio do oxigênio e Ce'_{Ce} representa o cátion Ce^{3+} na posição do Ce^{4+} .

A formação de vacâncias de oxigênio na estrutura (Equação 7) é causada pela introdução de íons de terras raras A^{3+} na rede cristalina (defeitos extrínsecos formados no óxido de cério), compensando o desequilíbrio de cargas e estando de acordo com a notação de Kroger e Vink:



Onde, A'_{Ce} representa o íon A^{3+} no lugar do íon Ce^{4+} , O'_o representa o íon oxigênio em sua posição normal na rede cristalina, e $\ddot{V}_o$ é a vacância de oxigênio duplamente ionizada.

2.4.3 Condutividade do óxido de cério

O óxido de cério pode ser denominado como um condutor misto, logo que, expõe condutividade eletrônica e condutividade iônica, apesar de que as suas propriedades condutoras dependam da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. (Ferreira, 2011)

2.4.4 Condutividade eletrônica

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. De acordo com Plata (2013), há uma conversão de Ce^{3+} e Ce^{4+} , por intermédio da oxidação e/ou redução dos níveis 4f, que isto esteja propriamente relacionado à característica de armazenamento, a mobilidade dos íons de oxigênio e o transporte de elétrons. Em algumas situações CeO_2 pode ser reduzido, como por exemplo, em uma dopagem ou expostos a atmosferas redutoras (deficientes de oxigênio e em altas temperaturas).

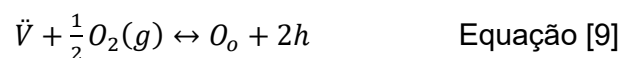
Segundo Mogensen et al. (2000), dependendo das pressões parciais em que o óxido de cério é sujeito, o mesmo pode exibir condutividade eletrônica do tipo n (σ_{en}) ou do tipo p (σ_{ep}). Sendo a condutividade eletrônica tipo n presente em baixas pressões parciais de oxigênio associadas à mobilidade termicamente ativada, formando uma associação entre o íon Ce'_{ce} e a distorção na rede cristalina provocada por sua carga efetiva negativa.

A variação da condutividade eletrônica em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio é descrita na Equação 8.

$$\sigma_{en} = \left(\frac{\sigma_{0en}}{T} P_{O_2} \right)^{-\frac{1}{4}} \exp \left(-\frac{E_{e0}}{KT} \right) \quad \text{Equação [8]}$$

Onde σ_{0en} é um fator pre-exponencial, E_{e0} é energia de ativação necessária para a movimentação do pequeno polaron. O expoente -1/4 é válido para soluções sólidas nas quais a dopagem é o principal mecanismo de formação de vacância.

Para Ferreira (2011), a condutividade da céria pura tipo p surge em atmosferas com alta pressão de oxigênio, e ocorre obrigatoriamente por conta de vacâncias induzidas na presença de impurezas de menor valência. A condutividade do tipo p gerada pela formação de buracos de elétrons, esta descrita na Equação 9.



2.4.5 Condutividade iônica

A pesquisa de Mogensen, et al. (2000), relata que a condutividade eletrônica do óxido de cério puro é maior que sua condutividade iônica, pois em temperaturas altas a condução é predominante dada pela mobilidade dos íons O^{2-} através de saltos sucessivos da vacância de origem para sítios vacantes próximos.

A condutividade iônica (σ_i) é uma propriedade termicamente ativada. 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 na Equação 10, equação do tipo Arrhenius:

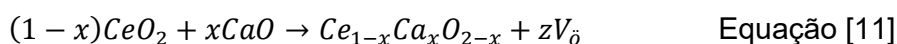
$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad \text{Equação [10]}$$

Onde, σ_0 , E_a , k e T são o fator pré exponencial da condutividade, a energia de ativação do processo de condução, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta, respectivamente. (DING et al. 2010)

Segundo Ferreira (2011), é de suma importância que não ocorra uma mudança brusca na estrutura ao se adicionar cátions dopantes, podendo assim, manter a sua estabilidade. Fatores microestruturais, tais como composição, impurezas, presença de segundas fases, tamanho de grão, entre outros, influenciam na condutividade iônica da céria dopada. De modo geral, uma concentração maior de vacâncias de oxigênio é proporcional a um aumento da condutividade iônica do material. (MUCCILLO, 2008)

Ao adicionarmos íons de terras alcalinas como elementos dopantes, os mesmos darão origem a defeitos, propiciando uma compensação de cargas a fim de manter a neutralidade elétrica na estrutura cristalina do material. (YAHIRO et al., 1988).

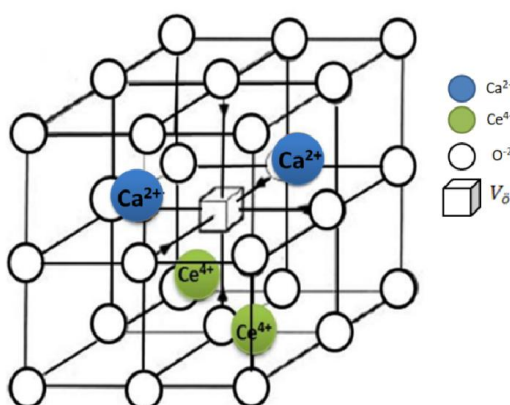
A formação de vacâncias por substituição parcial com óxido de cálcio é apresentada pela seguinte reação na Equação 11:



A Figura 8 apresenta a estrutura cristalina da solução sólida baseada em óxido de cério. Os círculos azuis representam os íons dopantes (Ca^{2+}), e os círculos verdes representam os cátions da matriz hospedeira (Ce^{4+}), ocupando o centro de oito pequenos cubos, alternadamente. Os círculos de cor branca representam os íons de oxigênio O^{2-} e o cubo representa o vazio gerado pela substituição dos cátions. (INABA, TAGAWA, 1996).

Os dopantes mais utilizados na céria são os óxidos de terras raras e terras alcalinas. Os dopantes que contenham íons com raios maiores que os Ce^{4+} vão produzir menor modificação dos parâmetros de rede da causando assim, uma melhor condutividade iônica.

Figura 8 – Estrutura cristalina cúbica da fluorita adaptada com solução sólida de céria dopada com íons de cálcio.



Fonte: (AYRES, 2001).

2.4.6 Condutividade total

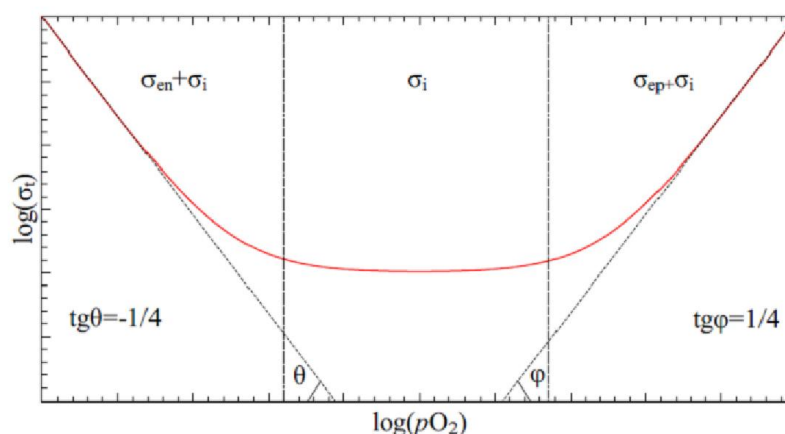
A condutividade elétrica total é expressa pela somatória das conduções eletrônicas e a iônica, dada pela Equação 12:

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma'_{en} P_{O_2}^{-\frac{1}{4}} + \sigma_{ep} P_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad \text{Equação [12]}$$

Onde σ_i é a condutividade iônica, σ_{en} a condutividade eletrônica em baixas pressões parciais de oxigênio, e σ_{ep} a condutividade eletrônica tipo p em altas pressões parciais de O_2 .

A condutividade total depende das condições de pressão parcial do oxigênio, da temperatura e do tipo e teor dos cátions dopantes, de acordo com a Figura 9. Em pressões parciais intermediárias, a condutividade total será predominantemente iônica, entretanto, quando a pressão parcial for alta ou baixa, a condutividade total é exclusivamente influenciada pela condutividade elétrica. (FERREIRA, 2011).

Figura 9 – Representação da condutividade da CeO_2 em função das pressões parciais de oxigênio.



Fonte: (FERREIRA, 2011).

2.5 Espectroscopia de Impedância

No início da década de 70, Bauerle, (1969), introduziu o estudo de eletrólitos sólidos através da técnica de espectroscopia de impedância, é uma técnica não destrutiva para caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e até mesmo dielétricos) e dispositivos eletrônicos. (ALMEIDA, 2014).

A espectroscopia de impedância 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. Através dela podemos avaliar os constituintes microestruturais de um material separadamente quando estes têm diferentes respostas em um determinado domínio de frequências, pois podem

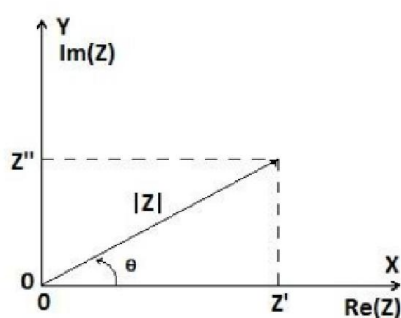
ocorrer fenômenos de reações nas interfaces eletrólito/eletrodo ou transporte de massa no interior dos grãos, através dos contornos de grão, e presença de segundas fases ou poros nos eletrólitos sólidos. (CHINAGLIA et al., 2008)

Esta técnica tem por finalidade analisar uma amostra entre dois eletrodos aplicando um estímulo elétrico (tensão alternada do tipo senoidal), observando a resposta medida nas partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. A resposta visualizada é um gráfico composto pela parte real e a parte imaginária da impedância, onde a faixa de frequência aumenta da esquerda para a direita e pode ir de 10 μHz até 32 MHz em equipamentos mais modernos. (ALMEIDA, 2014)

Segundo Rodrigues e Guerra (2015) este plano de representação é chamado de diagrama de Argand ou plano complexo, que consiste em um plano cartesiano utilizado para evidenciar números complexos geometricamente. Nele destacam-se a parte real (abscissa) e imaginária (coordenada) no plano complexo da impedância, (Figura 10), sendo Z representando a impedância do material, dada por uma parte real (Re) e a uma parte imaginária (Im) (Equação 13) assim:

$$Z(\omega) = Z'_{\text{Re}} + j Z''_{\text{Im}} \quad \text{Equação [13]}$$

Figura 10 – Representação da impedância no plano complexo, com sua parte real e imaginária (Diagrama de Argand).



Fonte: (RODRIGUES, GUERRA, 2015).

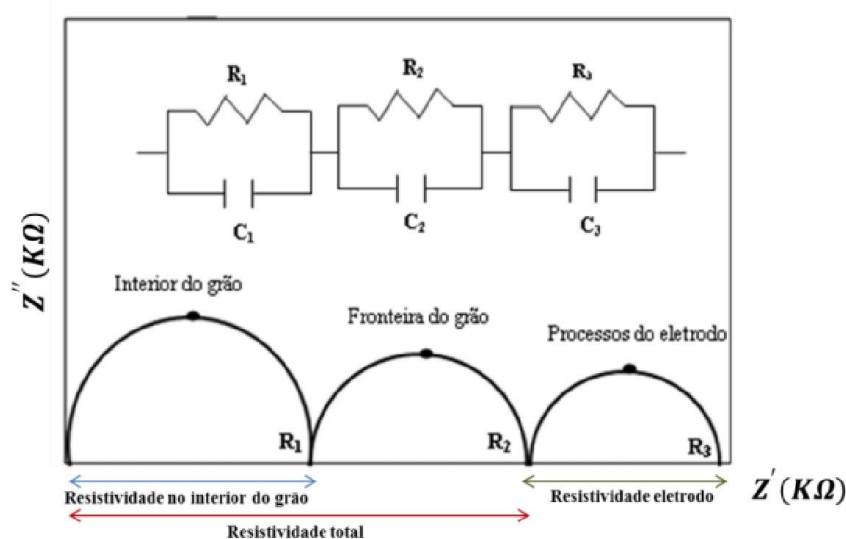
A parte real (Z') é a componente resistiva (R), e a parte imaginária (Z'') é a componente capacitiva. As regiões de uma cerâmica condutora são descritas por um

elemento resistivo (R) e um elemento capacitivo (C), frequentemente conectados em paralelo. (IRVINE et al., 1990)

A identificação dos elementos do circuito RC viabiliza a análise dos espectros de impedância e diferencia as regiões da amostra em forma de semicírculos correspondentes a resposta elétrica das regiões do grão e do contorno de grão do material cerâmico (MUÑOZ, 2013).

Segundo Irvine, et al. (1990), os espectros são representados graficamente pela parte imaginária da impedância Z'' em função da parte real. Cada elemento RC representa um semicírculo, do qual é possível extrair os valores de R e C individualmente. Os valores de R são obtidos das interseções no eixo Z' (Figura 11) e os valores de C são obtidos pela aplicação da relação $\omega_{\max}RC=1$ à frequência no ponto máximo de cada semicírculo.

Figura 11 – Gráfico de Nyquist dos semicírculos correspondentes às diferentes contribuições de impedância.



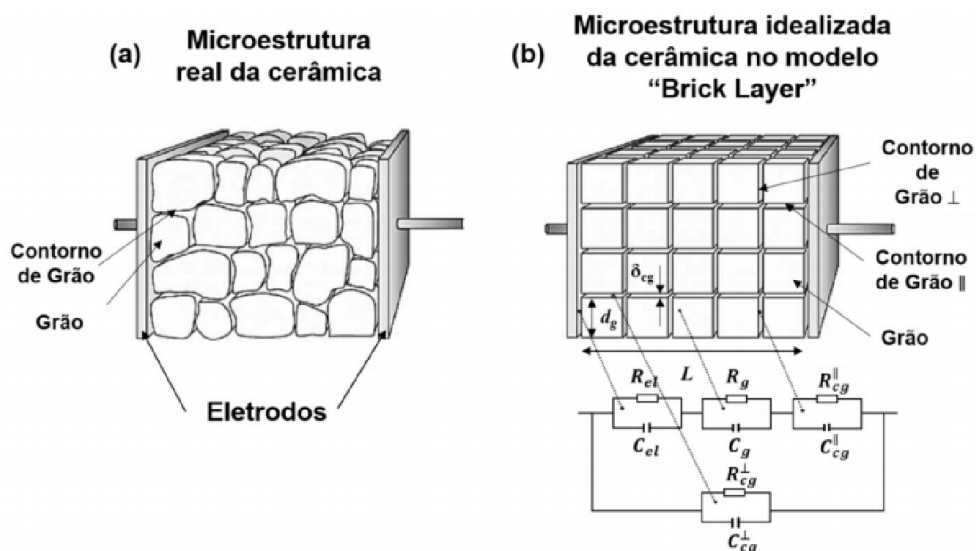
Fonte: (MUÑOZ, 2013).

Na região de altas frequências situadas no primeiro semicírculo, notamos que o mesmo pertence às contribuições no interior do grão, por conseguinte, o segundo semicírculo o efeito da resistência segue sendo contribuição do contorno de grão em

frequências intermediárias. O semicírculo na região de baixas frequências corresponde às resistências entre eletrólito-eletrodo. (FONSECA, 2001)

Segundo Grosso (2012) e Villas-Bôas (2013), utiliza-se uma representação de circuitos elétricos que contemplam os processos (fenômenos físicos ou químicos) para análise e interpretação das medidas na técnica de espectroscopia de impedância. Nestes materiais são construídos arranjos de elementos de circuito elétrico, como resistências e capacitâncias, onde serão associados às contribuições elétricas do material (grãos e dos contornos de grãos). Uma representação muito utilizada para materiais cerâmicos é o modelo brick-layer (BLM) (camada de tijolos). Neste modelo o arranjo é constituído por grãos cúbicos idênticos 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 12), e serve como uma aproximação da microestrutura real de uma cerâmica.

Figura 12 – Modelo de camada de tijolos representando microestrutura ideal.



Fonte: (VILLAS-BÔAS, 2013).

Nas cerâmicas policristalinas, os semicírculos do diagrama Nyquist são resultados de processos resistivos e/ou capacitivos, evidenciando o transporte de cargas. Cada semicírculo presente é ligado a uma resistência de acordo com o

intercepto dos semicírculos, onde R_g é a resistência do interior do grão, R_{cg} do contorno de grão e R_{el} dos processos do eletrodo. Diante disso podemos calcular a resistividade através de parâmetros geométricos da amostra, relacionando-os com a Equação 14:

$$\rho = \frac{R.A}{l}, \quad \text{Equação [14]}$$

A partir daí, valores de resistividade elétrica retirados da Equação 14, permitem obter a condutividade elétrica através da Equação 15:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R.A} \quad \text{Equação [15]}$$

Onde: ρ = Resistividade [$\Omega.cm$]; A = Área da amostra [cm^2]; R = Resistência [Ω]; L = espessura da amostra [cm]; σ = condutividade $\frac{1}{\Omega.cm}$.

Além de tudo, nos pontos onde se encontra a frequência dos máximos dos semicírculos do espectro de impedância, pode-se conhecer a capacitância (C) de cada uma das contribuições. É possível calcular a condutividade do grão e do contorno de grão de uma amostra homogênea com espessura (l) e área de eletrodo (A), através de ajuste dos circuitos equivalentes. Dessa maneira, tendo como base o valor da resistência e o fator geométrico (l/A) das amostras, os comportamentos elétricos associados ao grão e ao contorno de grão podem ser expressos pela Equação 16 e Equação 17.

$$\sigma_g = \frac{l}{R_g \cdot A} \quad \text{Equação [16]}$$

$$\sigma_{cg} = \frac{l}{R_{cg} \cdot A} \quad \text{Equação [17]}$$

A dependência da condutividade elétrica com a temperatura pode ser expressa por uma equação do tipo Arrhenius. A condutividade elétrica total (Equação 18) 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 19. Porém, segundo Fonseca (2001), a condutividade eletrônica deve ser desprezível nos eletrólitos sólidos (exceto no caso

da céria em atmosferas redutoras e altas temperaturas), ou seja, a condutividade elétrica total deve ser pertinente apenas a condutividade iônica.

$$\sigma_T = \sigma_{el} + \sigma_{ion} \quad \text{Equação [18]}$$

A condutividade total pode ser calculada levando-se em consideração as contribuições do grão e do contorno de grão, conforme a Equação 19.

$$\frac{1}{\sigma_T} = \frac{1}{\sigma_g} + \frac{1}{\sigma_{cg}} \quad \text{Equação [19]}$$

Os valores atribuídos às contribuições na resistividade das regiões do interior do grão, contorno de grão e interface amostra-eletrodo de semicírculos de espectros de impedância podem ser comparados aos valores de capacitância da Tabela 1, e daí determinarmos a qual região da amostra essa resistência esta associada.

Tabela 1 – Valores de capacitância característicos das regiões do interior do grão, contorno de grão e interface amostra-eletrodo de materiais cerâmicos.

Regiões	Capacitância (F.cm ⁻¹)
Interior do grão	1.10 ⁻¹²
Contorno de grão	1.10 ⁻⁸ – 1.10 ⁻¹¹
Interface amostra-eletrodo	1.10 ⁻⁵ – 1.10 ⁻⁷

Fonte: (IRVINE et al., 1990)

2.6 Técnica sol-gel protéica modificado com gelatina

A técnica Sol-gel protéica consiste na substituição do ácido cítrico (agente quelante) e o etilenoglicol (agente polimerizante), por gelatina comercial sem sabor como direcionador da reação. O que torna o processo de síntese mais simples e com baixo custo. (MAIA, 2005) (AQUINO, 2012)

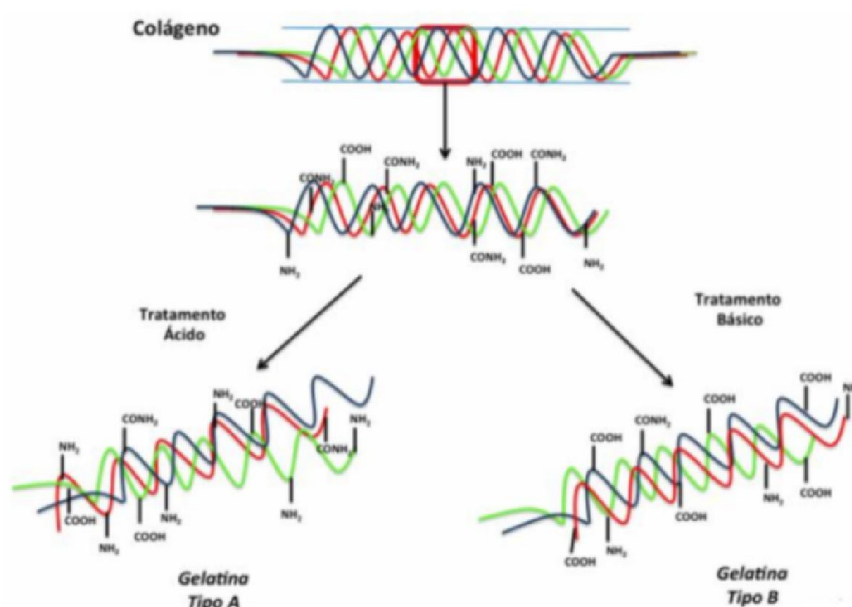
De acordo com Vasireddy, Paul e Mitra (2012), a gelatina é um biopolímero natural extraído a partir da hidrólise do colágeno, ondee apresenta boa biocompatibilidade e biodegradabilidade. A composição da gelatina é de 50,5% de carbono, 6,8% de hidrogênio, 17% de nitrogênio e 25,2% de oxigênio (GÓMEZ-

GUILLÉN et al., 2011). Segundo Schirieber e Gareis, (2007), a gelatina é um biopolímero derivado de colágeno composto por proteínas (84-91%) e sais minerais. Gelatina e colágeno são formas diferentes da mesma macromolécula, podendo-se descrever a gelatina como colágeno hidrolisado.

A composição química do colágeno varia de acordo com a sua origem, onde as moléculas são dispostas em fibras, possui estrutura rígida parecida com uma “barra”, interconectada por ligações covalentes. Estas moléculas estão dispostas três cadeias polipeptídicas, em forma hélices triplas de estrutura particular e seqüencial (Gly – X – Y (Glicina – Prolina – Hidroprolina) estabilizadas por ligações de hidrogênio. O colágeno é obtido por desnaturação química, a partir de ossos, pele e tecido conjuntivo de suínos, bovinos e uma pequena parcela de origem pífcea. (GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2011)

Insumos 2009 e Quiroga 2013 relatam que existem diferentes processos de fabricação da gelatina para os diferentes tipos de matérias-primas, dentre eles, os mais usuais são o processo ácido e o processo alcalino (Figura 13), os quais se diferenciam no método empregado para separar as ligações de colágeno.

Figura 13 – Diagrama esquemático de extração da gelatina a partir do colágeno.



Fonte: (MEDGADGET, 2015).

Segundo Insumos (2009), Schirieber, Gareis, (2007), existem dois tipos de gelatina, a do tipo A tem origem suína e que não há necessidade um pré-tratamento químico, logo, um dia de tratamento ácido é suficiente para que o colágeno da pele suína possa ser diluído. No entanto, segundo relatado por Bobbio (2001), a gelatina do tipo B é produzida a partir de via óssea (osso triturado) pré-tratada ou da pele bovina lavada e picada. As diferenças básicas entre os tipos de gelatinas se apresentam na carga positiva ou negativa dependendo do PH do sistema (comportamento anfótero ou anfígeno), normalmente apresenta ponto isoelétrico na faixa de pH de 7,0-9,0 (gelatina tipo A) e entre pH 4,8-5,2 (gelatina tipo B) (PRESTES et al., 2013).

Diante do contexto apresentado, podemos demonstrar que a gelatina é um composto eficaz para se utilizar em sínteses de pós cerâmicos, tendo em conta que tem propriedades para formar ligações complexas (quelantes) onde os íons metálicos são envoltos por ligações covalentes.

2.7 Reação de Estado Sólido

A técnica de reação de estado sólido para materiais de vários componentes consiste na reação entre óxidos ou carbonatos, etapa de moagem mistura e tratamentos térmicos em temperaturas relativamente altas, próximas dos pontos de fusão dos componentes. (SEGAL, 1997).

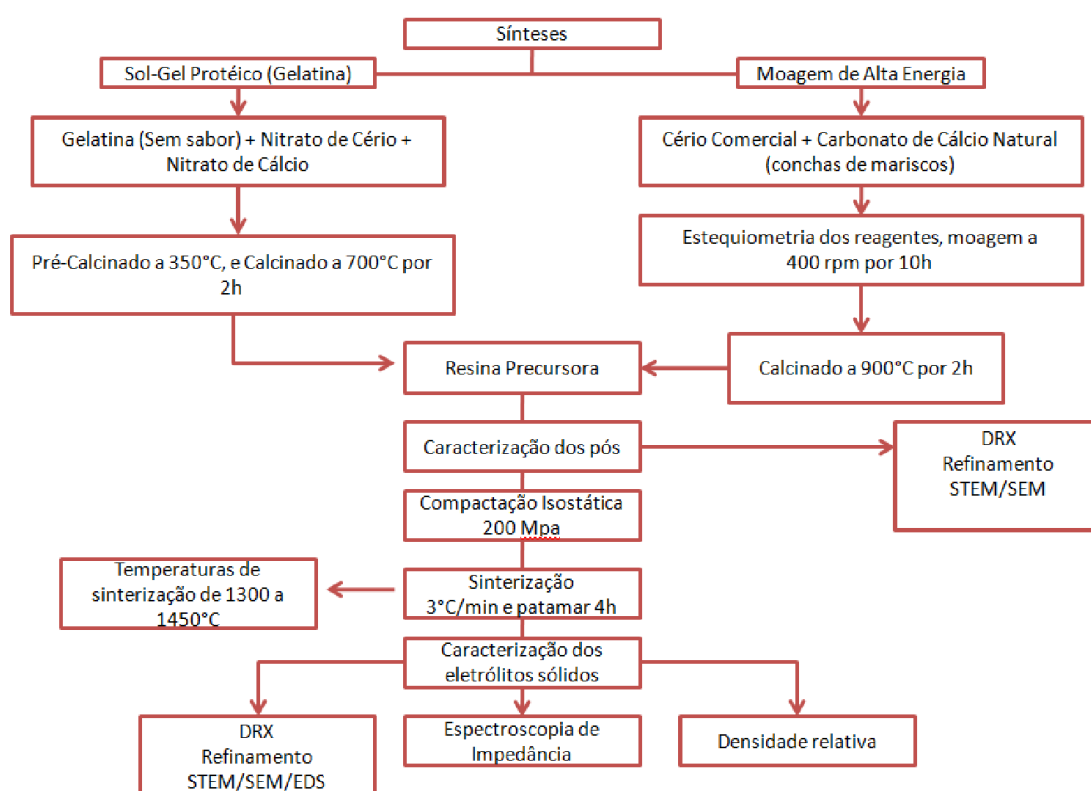
Esta técnica de síntese necessita de materiais particulados que estejam em contato, e que a distribuição seja homogênea com intuito de produzir um material quimicamente homogêneo. Entretanto esta técnica possui como desvantagens a formação de fases indesejadas devido ao desvio estequiométrico associado ao uso de altas temperaturas, baixa homogeneidade química e possibilidade da presença de contaminantes oriundos dos processos de mistura por moagem mecânica. As vantagens dessa técnica é que os materiais de partida possuem baixo custo, facilidade no preparo das sínteses e a obtenção de grandes quantidades, quando comparadas a outras rotas químicas. (MARCILLY, COURTY, DELMON, 1970).

3. METODOLOGIA

O presente capítulo compreende a metodologia experimental para a obtenção das amostras de óxido de cério dopado com cálcio, $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{O}_{(2-\delta)}$ ($x=0,10$), contemplando os métodos de sínteses usados e seus principais aspectos, equipamentos utilizados nas caracterizações, processamento cerâmico implementado (moagem, compactação e sinterização), assim como as caracterizações elétricas e microestruturais.

Os métodos utilizados foram o Sol-gel protéico (Síntese com gelatina) e Reação de estado sólido precedido de Moagem de Alta Energia. A Figura 14 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa.

Figura 14 – Fluxograma de etapas seguidas no desenvolvimento dos objetivos.



Fonte: Dados da pesquisa

3.1 Materiais

A síntese pelo método sol-gel protéico fez uso de gelatina comercial e Nitratos. No segundo método, a moagem de alta energia para posterior reação de estado sólido foi realizada com uma mistura de cérria comercial e pó de conchas de mariscos (fonte natural de CaCO_3). Na Tabela 2 encontram-se descritos os reagentes.

Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese, formulação química, origem de fabricação e pureza.

Método	Composto	Fórmula química	Fabricante	Pureza (%)
Sol-Gel protéico	Gelatina (sem sabor)	Colágeno Hidrolisado	Comercial	-
Sol-Gel protéico	Nitrato de Cério	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SIGMA-ALDRICH	99,9
Sol-Gel protéico	Nitrato de Cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	SIGMA-ALDRICH	99,9
Moagem	Óxido de Cério	CeO_2	SIGMA-ALDRICH	99,9
Moagem	Carbonato de Cálcio	CaCO_3	Fonte Natural	99,9

Fonte: Dados da pesquisa

3.2 Obtenção da matéria prima

3.2.1 Método Sol-gel protéico

A primeira etapa da síntese consiste em diluir a gelatina a uma temperatura aproximada de 50°C até sua total homogeneização. Após isso, adiciona-se o formador da rede, o nitrato de cério, sob constante agitação a uma temperatura de $65\text{-}70^\circ\text{C}$ por 10 min. A seguir adiciona-se o modificador da rede, o nitrato de cálcio, para homogeneização do sistema durante 10 min. Por fim, a solução é mantida a 90°C por aproximadamente 1 h. A resina polimérica obtida (Figura 15) é pré-calcinada em um forno do tipo mufla a 300°C por 2 h com uma taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, a fim de se eliminar parte da matéria orgânica e obter material precursor.

Figura 15 – (A) Resina polimérica e (B) material precursor do tratamento térmico à 300 °C por 2 h.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Após a pré-calcinação o material foi desaglomerado em um almofariz (Figura 16) e em seguida calcinado a 700°C por 2h usando uma taxa de aquecimento de 2°C/min. O pó resultante foi macerado no almofariz de ágata.

Figura 16 – Material resultante do tratamento térmico a 700 °C.



Fonte: Arquivo Pessoal.

3.2.2 Reação de estado sólido

A técnica de ativação mecânica por moagem de alta energia em moinho planetário foi aplicada para a preparação de pós cerâmicos de céria-cálcia partindo de pós de céria (Sigma-Aldrich 99,9%, submicrométricos) e conchas de mariscos. O pó de conchas de mariscos oriundo da mariscagem (categorial de pesca artesanal), é rico em carbonato de cálcio. Esta atividade gera impactos ambientais se o descarte dos resíduos não for feito corretamente, provocando assoreamento do mar

ou de rios. Para a obtenção do pó, as conchas foram lavadas para retirada de resíduos e posteriormente trituradas.

Para se obter a estequiometria desejada e obter 10 g de ($\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$) foi determinada a massa de cada óxido, segundo os dados abaixo, que após processamento em moinho de alta energia forneceria a fase única de interesse.

Cálculos estequiométricos

Dados: Ce=140,1 g/mol; Ca= 40 g/mol; O=16 g/mol

Massa do molecular do $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95} = 161.29 \text{ g/mol}$

Massa molecular da CeO_2 : 172.1 g/mol e Massa molecular do CaCO_3 : 100 g/mol

$$\text{Mols de } \text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95} = \frac{10 \text{ g}}{161.29 \text{ g/mol}} = 0.062$$

$$\text{Mols de Ce} = 0.9 * 0.062 = 0.0558 ; \text{ mols de Ca} = 0.1 * 0.062 = 0.0062$$

$$\text{Massa de Céria a usar (gramas): } 172.1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 0.0558 \text{ mols} = 9.60 \text{ g}$$

$$\text{Massa de } \text{CaCO}_3 \text{ a usar (gramas:)} 100 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 0.0062 \text{ mols} = 0.62 \text{ g}$$

De acordo com os cálculos estequiométricos, as massas foram de 9,60 g de óxido de Cério (CeO_2) e 0,62 g de pó de conchas(CaCO_3) fonte de cálcio.

Os materiais de partida foram moídos em um jarro de náilon com bolas de zircônia, usando uma relação massa pó:massa bola de 1:10. A moagem foi realizada a 400 rpm por 10 h em um moinho de bolas planetário (Retsch PM 100). Essa etapa teve como objetivo induzir a reação entre os pós de partida. Obviamente, a diminuição do tamanho de partícula também é esperado. O pó resultante foi calcinado a 900°C por 2h e posteriormente peneirado em peneira de 200 mesh.

3.2.3 Preparação das Pastilhas

Amostras cilíndricas foram preparadas por compactação isostática a 200 MPa, após isso, as amostras foram sinterizadas em forno tipo mufla com atmosfera de ar em temperaturas de 1300 a 1450°C, com taxa de aquecimento de 3°C/min e patamar de 4 h. A figura 17 mostra os aspectos das amostras após sinterização de 1450°C.

Figura 17 – Pastilhas moldadas por prensagem isostática e sinterizadas a 1450°C.



Fonte: Arquivo Pessoal.

3.3 Caracterização dos pós e pastilhas

3.3.1 Difractometria de raios X (DRX)

As análises de difratometria de raios X foram conduzidas à temperatura ambiente em um difratômetro XRD-7000 da Shimadzu. As medidas foram feitas com 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 pacote do software MAUD, (Materials Analyzing Using Diffraction versão 2.33) foi utilizado para acessar os parâmetros microestruturais e/ou estruturas dos pós calcinados e das amostras sinterizadas. Este software é baseado no método Rietveld e análises de Fourier aplicando a rotina RITA/RISTA. (WENK et al., 1994)

(FERRARI e LUTTEROTTI, 1994). O tamanho dos cristalitos dos pós foram estimados utilizando o modelo de alargamento de linha padrão (*Delft*) do software, este modelo utiliza função Voigt para ajustes de linhas. (DE KEIJSER et al., 1982) (DELHEZ et al., 1993).

As posições e as intensidades dos picos observados foram comparadas com dados fornecidos pelas fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) contidas na base de dados do ICDD (International Center for Diffraction Data) versão 2003 e ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), permitido, assim, a correta identificação das fases cristalinas formadas.

3.3.2 Densidade Relativa

A densificação foi avaliada por determinação da densidade relativa nas amostras cilíndricas sinterizadas (1300-1450°C), onde foram preparadas por compactação isostática a 200 MPa. As pastilhas sinterizadas foram medidas e pesadas, a fim de se obter suas densidades geométricas (D_g), através da Equação 20:

$$D_g = \frac{M_s}{V} \quad \text{Equação [20]}$$

Onde M_s e V são a massa e o volume das pastilhas sinterizadas.

Com o resultado da densidade geométrica (D_g) e os valores da densidade teórica (ρ_t), obtidos por refinamento Rietveld, é possível calcular a densidade relativa (ρ_r) através da Equação 21:

$$\rho_r = \frac{D_g}{\rho_t} \quad \text{Equação [21]}$$

Os dados disponíveis na Tabela 3 são necessários para calcularmos a densidade geométrica referentes às pastilhas sinterizadas.

Tabela 3 – Dados geométricos: espessura (E) e diâmetro (D) das amostras sinterizadas de 1300 a 1450°C.

Método	T (°C)	D (cm)	E (cm)	Método	T (°C)	D (cm)	E (cm)
	1300	0.5757	0.1048		1300	0.6849	0.1106
Gelatina	1350	0.5582	0.1015	Moagem	1350	0.6637	0.1147
	1400	0.5784	0.1071		1400	0.6564	0.1105
	1450	0.6020	0.0977		1450	0.6482	0.1148

Fonte: Dados da pesquisa

3.3.3 Microscopia Eletrônica

Imagens dos pós calcinados processados pelos dois métodos de obtenção foram adquiridas em um Microscópio eletrônico de varredura e transmissão (Hitachi SU-70) utilizando grelhas de cobre (200 mesh) com filme de carbono.

Imagens das microestruturas das amostras sintetizadas foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura SU-70 Hitachi. As amostras densas foram polidas e atacadas termicamente durante 20 min a uma temperatura 100°C abaixo da temperatura de sinterização.

Análises estereológicas microestruturais foram realizadas com o auxílio do software ImageJ (FIJI). Foram medidos aproximadamente 300 grãos em cada amostra com intuito de avaliar o tamanho médio de grão. Os resultados foram distribuídos em um histograma e a distribuição foi refinada para um gráfico (frequência x diâmetro equivalente) usando uma função gaussiana.

3.3.4 Caracterização por Espectroscopia de impedância

A caracterização elétrica de amostras de céria-cálcia sinterizadas nas temperaturas entre 1300 e 1450 °C e amostras de céria-gadolínia (CGO) e CeO₂ derivadas de pós comerciais, ambas sinterizadas a 1500 °C por 4h, foi realizada por espectroscopia de impedância (Hewlett Packard 4284A) na faixa de temperatura entre 200 e 600°C, em atmosfera de ar. As medidas foram feitas em uma faixa de frequência entre 20 Hz e 1 MHz usando amplitude de sinal de 1 V. Os resultados de

impedância foram analisados com o auxílio do software ZView (Scribner Associates, Inc.). Um modelo de circuitos elétricos equivalentes, constituídos por resistores e capacitores, é utilizado para representar os fenômenos físicos que transcorrem das amostras, tais como, as contribuições para as condutividades do grão e do contorno de grão. A partir disso, é possível analisar e interpretar as medidas elétricas de condutividade e energia de ativação, obtendo informações sobre os processos de condução que ocorrem na amostra.

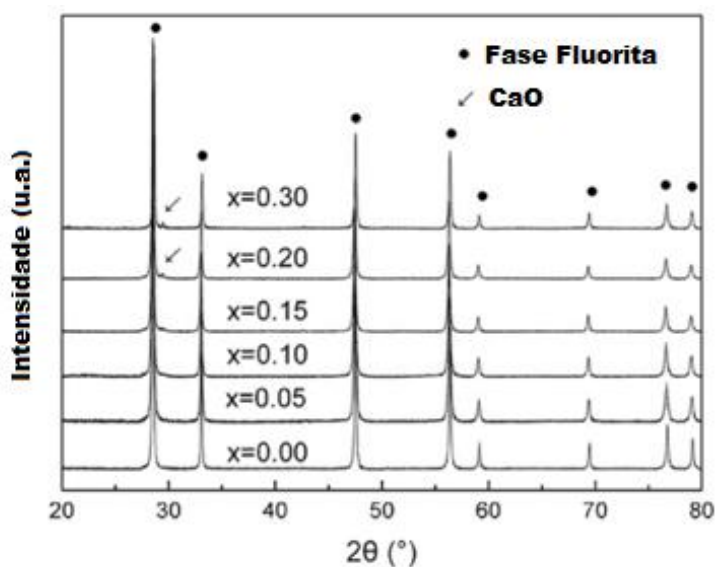
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de raios X

A caracterização estrutural e a pureza das soluções sólidas $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, obtidas pelo método Sol-Gel protéico e calcinadas a 700°C por 2h, e por moagem de alta energia calcinadas a 900°C por 2h, foram avaliadas por difratometria de raios X (DRX). A caracterização estrutural detalhada foi realizada por refinamento Rietveld dos dados de difração. (THANGADURAI, KOOP, 2007) (YAN et al., 2009)

A Figura 18 mostra padrões de DRX da literatura para pós de céria-cálcia, com diferentes teores de Ca, produzidos pelo método da combustão e calcinados a 900°C . Os padrões de DRX de pós com até 15% em mol de Ca apresentam uma única fase do tipo fluorita. No entanto, a partir de concentrações acima desse limite, picos de CaO emergem (ZHAO, DU, 2017).

Figura 18 – Difratomogramas de pós de $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) calcinados a 900°C em ar.

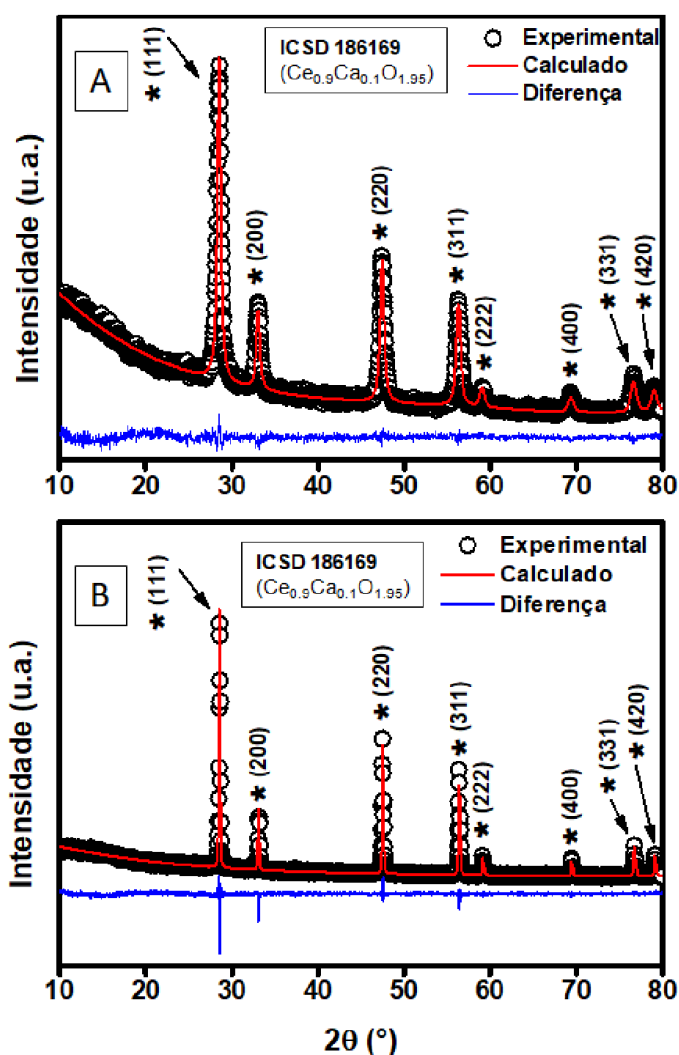


Fonte: adaptado de (ZHAO, DU, 2017).

Analisando os difratogramas da Figura 19, podemos notar que a presença dos picos característicos da estrutura cúbica da fluorita ($\text{Fm}3\text{m}$), a mesma presente

no óxido de cério, e sugere que não houve formação de fase secundária. Diante disso, pode-se destacar que o teor de Ca^{2+} usado neste trabalho não ultrapassou os limites de solubilidade do Ca na rede cristalina da céria. Este resultado está de acordo com a literatura (ZHAO E DU, 2017). A Figura 19b indica que a ativação mecânica seguida de calcinação a 900°C por 2h são suficientes para obter a solução sólida céria-cálcia (livre de CaO) a partir de céria e pó de conchas de mariscos.

Figura 19 – Difratogramas de raios X de pós de $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, (A) Sol-gel e (B) Moagem.

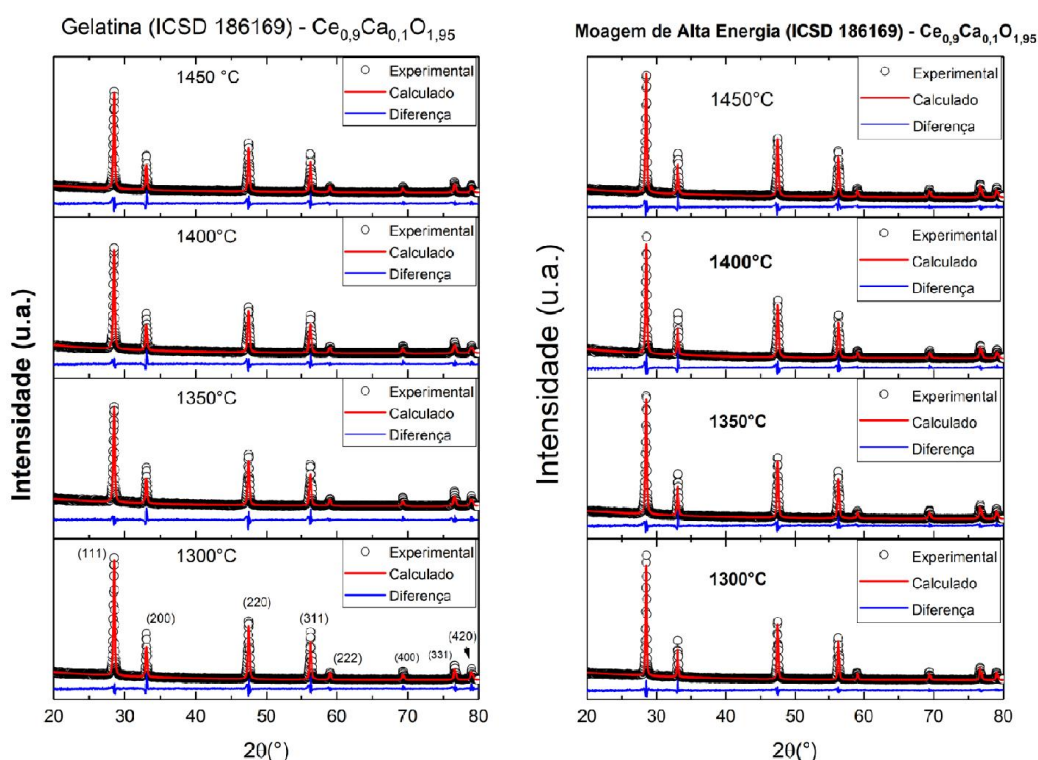


Os resultados em relação ao alargamento e a intensidade dos picos são distintos, que pode ser um indício de que os dois métodos de síntese utilizados

causaram este efeito, dado que o teor de cálcio usado foi o mesmo ($x = 10\%$ em mol de Ca), e este resultado está claro no refinamento. A substituição de íons Ce^{4+} por Ca^{2+} forma uma solução sólida ($\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$) e gera vacâncias de oxigênio.

Na Figura 20 o padrão ICSD – 186169 (*Inorganic Crystal Structure Database*) utilizado foi comparado com os difratogramas das pastilhas sinterizadas nas temperaturas de 1300-1450°C.

Figura 20 – Refinamento Rietveld dos difratogramas das pastilhas sinterizadas nas temperaturas 1300-1450°C para os dois métodos utilizados.



O refinamento Rietveld dos dados de difração (no software MAUD) permitiu calcular os parâmetros rede (a), tamanho do cristalito (D_{XRD}) e os fatores de concordância (R_{wp} , R_{exp} , χ^2) mostrados na Tabela 4. A qualidade dos refinamentos Rietveld pode ser avaliada pelos valores do índice χ^2 , que expressa o quociente $R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$. Quanto mais o valor de χ^2 é próximo de 1, melhor é a qualidade do refinamento.

A Tabela 4 também apresenta valores de cristalitos para os pós processados por via sintética e por moagem mecânica. Em tese, a maioria das técnicas tem como objetivo reduzir o tamanho das partículas em valores menores que 30 nm, evidentemente o tamanho de cristalito proveniente dos pós comerciais é da magnitude do valor indicado pelo fabricante. No entanto, este valor excede aquilo que é entendido como o limite do modelo aplicado pelo software utilizado pra o refinamento (aproximadamente 150 nm). (DE KEIJSER et al. 1982)

Tabela 4– Parâmetros cristalográficos e índices de concordância das amostras em diferentes temperaturas de sinterização.

Método de síntese	Amostra	Temp. (°C)	Ce _{0.9} Ca _{0.1} O _{1.95}			Fatores de concordância		
			D _{XRD} (nm)	a (Å)	V(Å) ³	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	χ ²
Sol-gel Protéico	Pó	700	25,89	5,419	159.13	6,42	5,08	1,26
	Pastilha	1300	-	5,417	158.95	9,88	5,61	1,75
	Pastilha	1350	-	5,419	159.13	10,40	6,19	1,68
	Pastilha	1400	-	5,420	159.22	10,28	5,99	1,71
	Pastilha	1450	-	5,418	159.04	10,25	5,66	1,81
Moagem de Alta energia	Pó	900	258,27	5,412	158.51	9,25	4,95	1,86
	Pastilha	1300	-	5,414	158.69	7,93	5,44	1,45
	Pastilha	1350	-	5,414	158.69	9,16	5,47	1,67
	Pastilha	1400	-	5,412	158.51	10,33	5,28	1,95
	Pastilha	1450	-	5,414	158.69	9,65	5,45	1,76

(-) Dados não disponíveis

Segundo Marcos e Gouveia (2002), Pereira e Gouveia (2003), tanto em pós comerciais quanto em sintéticos, o cuidado na escolha dos precursores, transporte, manuseio, e exposição em atmosferas indesejadas, podem resultar em contaminação da superfície, principalmente se tratando de pós nanométricos em que a relação superfície/volume é bastante elevada. Independentemente disso, os valores de tamanho de cristalito estimado dos pós comerciais tem proporção inegavelmente superior ao dos pós obtidos pela via sintética (pós de ordem

nanométrica de ≈ 25 nm), o que muitas vezes pode diferenciar nas propriedades finais dos compactos sinterizados.

Os valores encontrados após o refinamento mostram que a céria dopada com 10% em mol de cálcio tem parâmetro de rede próximo, mas um pouco acima, ao da céria pura ($a = 5.411$ Å). Isso se explica porque, as soluções sólidas com aumento da temperatura de sinterização têm uma expansão progressiva no parâmetro de rede, bem como, no volume da célula unitária. O fato do aumento do parâmetro de rede estar vinculado ao aumento do número de vacâncias tem relação com a questão do raio iônico de Ca^{2+} (1,14 Å) Khan et al., (2017) ser maior, quando comparado com o de Ce^{4+} (1,01 Å) Maheshwari e Wiemhofer (2016), ou seja, o íon de raio maior causa uma deformação uniforme da estrutura.

4.2 Densidade geométrica

Embora muitos trabalhos sobre as propriedades dos sistemas de céria dopada com terras-raras já tenham sido amplamente investigados, os estudos sobre a preparação, caracterização e sinterização de sistemas de céria dopada com metais alcalino-terrosos são bastante escassos. (BANERJEE, 2007).

Compostos a base de metais alcalinos como o cálcio, agindo com aditivo de sinterização segue adquirindo muita atenção em trabalhos recentes. (ZHAO, DU, 2017). Geralmente, a adição desses compostos em pequenas quantidades na céria desenvolve uma função promotora da sinterização, provocando um incremento na densidade relativa. Adições como essas também acabam por facilitar o transporte de carga nos contornos de grão. (BANERJEE, 2007)

A Tabela 5 exibe os resultados obtidos pelos cálculos da densidade geométrica, de acordo com a Equação 20, onde será possível obter valores da densidade relativa com auxílio da Equação 21.

Tabela 5 – Densidade relativa média calculada para os dois métodos de obtenção em função da temperatura de sinterização.

Método de síntese	Temperatura de sinterização (°C)	Densidade Relativa média (%)	Desvio Padrão
Síntese da gelatina	1300	94,26	2,93
	1350	95,66	1,42
	1400	95,24	0,35
	1450	98,30	1,74
Moagem de Alta energia	1300	83,37	3,24
	1350	95,52	0,69
	1400	95,06	0,48
	1450	97,26	0,22

Os resultados evidenciam uma tendência das amostras se tornarem mais densas, à medida que a temperatura de sinterização aumenta. Segundo Moure et al. (2011) a densidade é maior para materiais dopados com cálcio em altas temperaturas e tempos mais curtos (reduzindo tempo de sinterização), indicando que o cálcio ajuda na densificação das cerâmicas.

Na maioria das temperaturas trabalhadas na pesquisa, as densidades relativas ficaram acima de 95%. A amostra obtida por moagem de alta energia e sinterizada a 1300°C tem densidade relativa muito abaixo do ideal ($D_R \geq 92\%$) para aplicação como eletrólito sólido de CCOS, o que pode ser indício de influencia dos diferentes mecanismos de difusão para a densificação do material, gerando uma diferença de porosidade que poderá ser confirmada por MEV. Pode-se observar também que o efeito do íon de cálcio como agente de sinterização no pó obtido por moagem de alta energia só foi evidenciado a partir da temperatura de 1350°C.

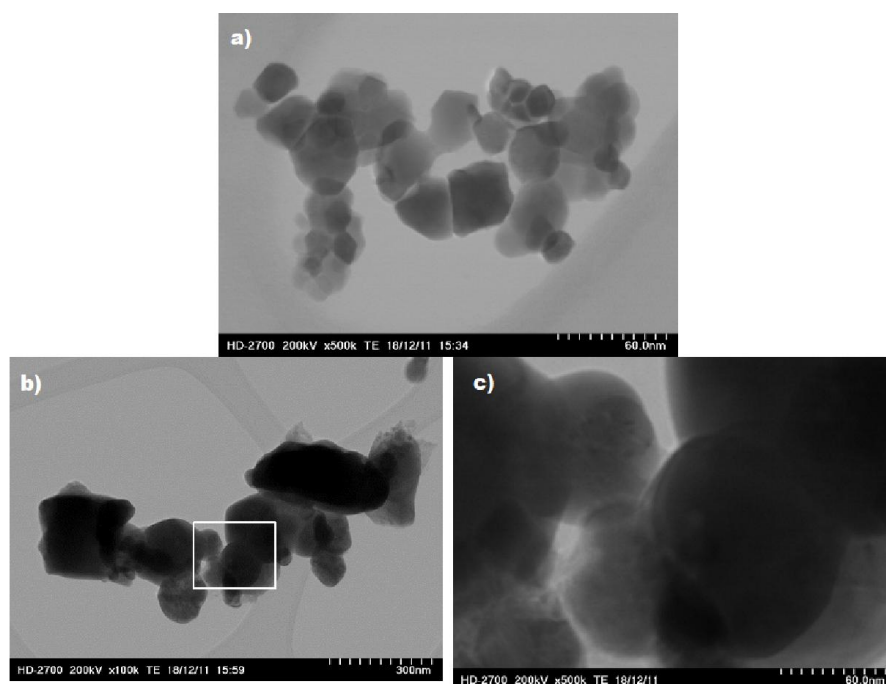
4.3 Microscopia eletrônica de Varredura e transmissão – STEM

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura dos pós

Por microscopia eletrônica de varredura no modo de transmissão (STEM) foi possível caracterizar morfologicamente de forma qualitativa o efeito das sínteses na ruptura dos aglomerados formados nos pós precursores. Apresentam-se na Figura 21 as imagens dos pós de composição: $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ método sol-gel (Figura 21a), e moagem de alta energia (Figura 21b e 21c). Ao se observar o tamanho das partículas dos pós é possível perceber a presença de aglomerados de partículas nas micrografias apresentadas para os dois métodos, destacando-se o tamanho menor apresentado por pós do método sol-gel. Segundo Khan et al., (2014) relatam, altas temperaturas de calcinação podem conduzir a uma excessiva aglomeração e crescimento dos grãos, ocasionado por frações volumétricas em regiões de alta energia intercristalinas.

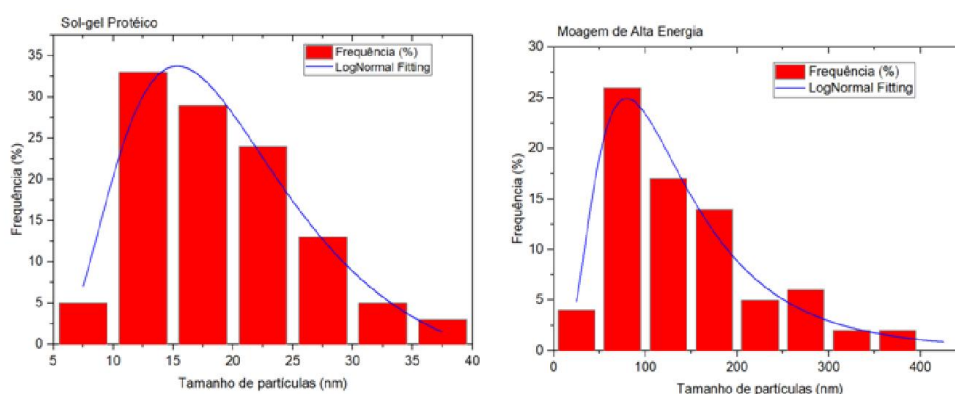
De acordo com os resultados podemos notar que o método de preparação e a temperatura utilizada durante o processo de calcinação causaram influência no tamanho de partículas e/ou aglomerados, entretanto, acredita-se que a composição das amostras não causou interferência significativa no tamanho médio, dado que as sínteses possuem mesma composição.

Figura 21 – Imagem de STEM dos pós precursores $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ sintetizados por a) método sol-gel protéico e por b) e c) moagem mecânica tratados termicamente a 700°C e 900°C por 2h, respectivamente.



A análise granulométrica e os histogramas dos pós através do estudo da distribuição das dimensões (medição do tamanho médio) dos grãos, e/ou agregados estão ilustrados na Figura 22.

Figura 22– Análise granulométrica dos pós $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ obtidos pelos métodos de síntese propostos.



Através do histograma acima, os dois métodos de sínteses propostos exibem uma distribuição granulométrica diferente, sendo observado que os pós do método sol-gel que apresentam tamanhos entre de 5 e 40 nm, e os da moagem de alta

energia estão entre 50 e 400 nm. Desse modo pode-se constatar uma maior presença de aglomerados oriundos do método de moagem.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas

As amostras sinterizadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e transmissão (STEM), na finalidade de caracterizar morfologicamente e de forma qualitativa, o efeito do processo de sinterização nos corpos de prova, e a influencia da porosidade residual nos eletrólitos obtidos por sol-gel protéico e moagem de alta energia.

Nas Figuras 23 e 24 são apresentadas as imagens da Microscopia eletrônica de varredura e transmissão (STEM) das amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ via método sol-gel e moagem respectivamente. É possível verificar que os eletrólitos apresentaram certo grau de porosidade, que foi diminuindo com o aumento da temperatura de sinterização, resultado compatível com os valores de densidades relativa média. A presença de poucos aglomerados isolados de grãos maiores e grãos menores fechando alguns poros também pode ser constatada. Além disso, os tamanhos de grão apresentam-se homogêneos em temperaturas de sinterização até 1400°C, após isto, verifica-se um aumento significativo do tamanho de grão.

Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura e transmissão das amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ obtidas por sol-gel protéico em temperatura de sinterização (1300-1450°C).

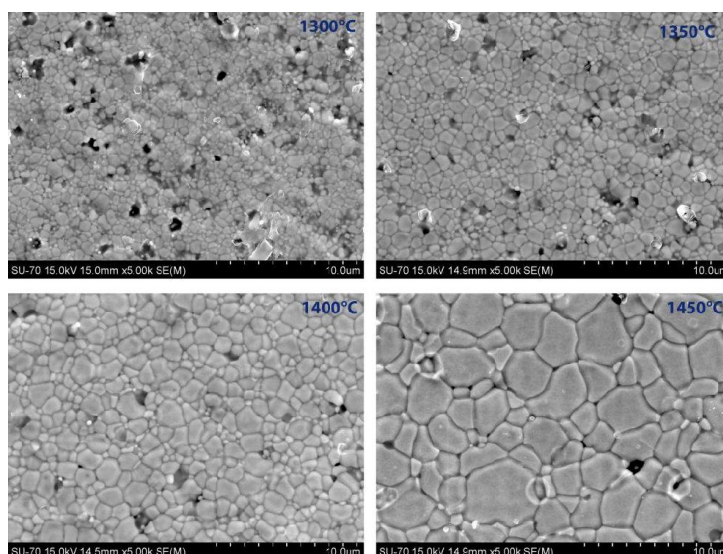
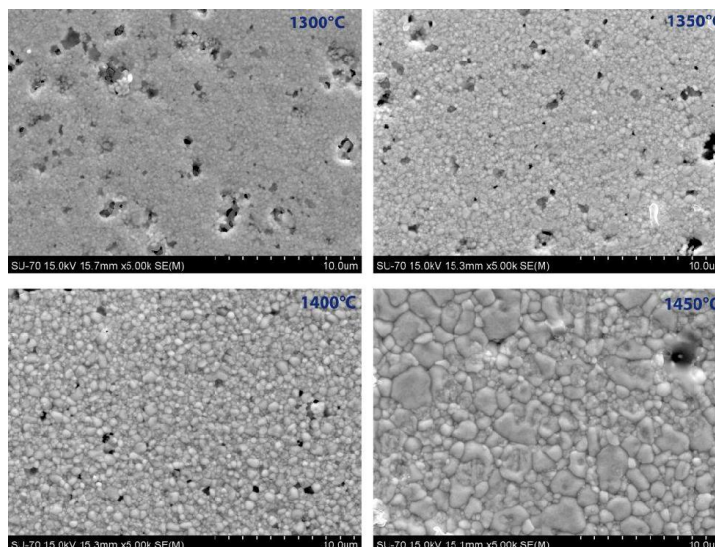


Figura 24 – Microscopia eletrônica de varredura e transmissão das amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ obtidas por Moagem de alta energia em temperatura de sinterização (1300-1450°C).

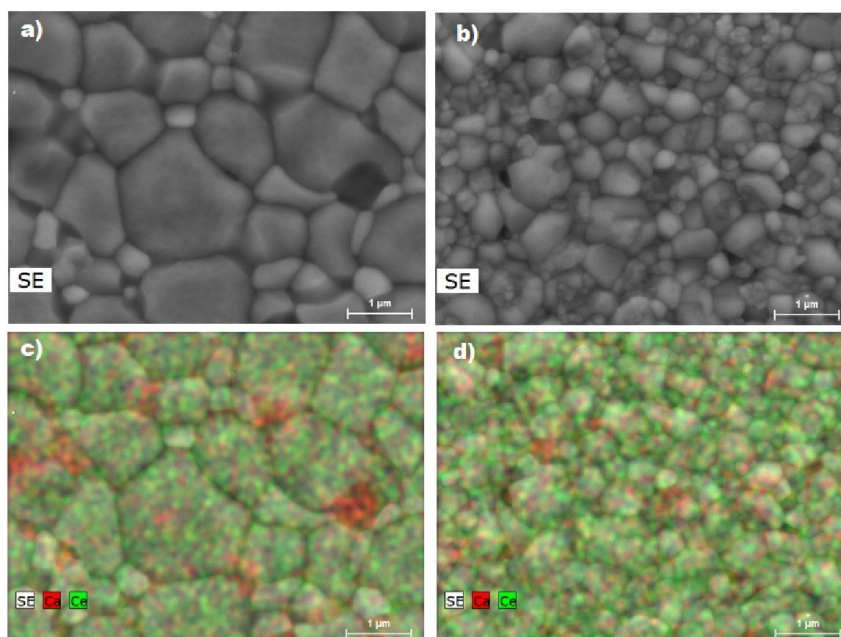


Diante disso, se pode observar que o método sol-gel protéico propiciou uma maior densificação das amostras, produzindo grãos com tamanho maiores.

Na Figura 25, estão apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) ou mapeamento químico, onde podemos analisar a microestrutura e o tamanho de grão para as pastilhas sinterizadas a temperatura de 1400°C. A análise dessas imagens se dá comparando as microestruturas que atingiram 95% de densidade relativa. Na Figura 25-a, a amostra obtida pela rota sintética apresentou grãos maiores, menos segregados e contornos de grão bem definidos, em relação aos da Figura 25-b.

Observa-se na Figura 25-c e Figura 25-d pelo mapeamento químico, que há diferença de homogeneidade entre os materiais preparados pelos dois métodos de obtenção. Como não houve segregação de cálcio ou cério em nenhuma das regiões, pode-se concluir que ambos formaram uma solução sólida, confirmando as caracterizações realizadas anteriormente.

Figura 25 – Imagens de SEM e EDS para as amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ sinterizadas a 1400°C. a) SEM Sol-gel; b) SEM Moagem; c) EDS Sol-gel; d) EDS Moagem.



Geralmente, pós com cristalitos de magnitude nanométrica, são mais fáceis de obter densificações mais elevadas, devido a um favorecimento termodinâmico nos mecanismos de sinterização. Esta influência é exercida pela maior área superficial dos pós obtidos por rota uma sintética. (YAN, SUN, CHENG, 2002.)

A densidade de contorno de grão diminui com o aumento do tamanho de grão, reduzindo o caminho de condução através deles, implicando num aumento da condutividade iônica. O tamanho de grão aumenta significativamente quando comparamos os dois métodos utilizados.

Com o uso do software ImageJ (FIJI) foi calculado o tamanho médio dos grãos através de análise estatística dos diâmetros. A Tabela 6 expõe os resultados encontrados após as análises do tamanho médio das imagens para os dois métodos, onde podemos observar que os sistemas apresentam um considerável crescimento de grãos quando sinterizados, em virtude das altas temperaturas (acima de 1300°C).

Tabela 6 – Tamanho médio dos grãos por análise estatística de amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ sinterizadas em diferentes temperaturas para os dois métodos de síntese.

Sol-Gel Protéico (Gelatina)		
Temperatura de Sinterização (°C)	Média (μm)	Desvio Padrão
1300	0,803	± 0,024
1350	0,951	± 0,013
1400	1,310	± 0,028
1450	2,475	± 0,188
Moagem de Alta Energia		
Temperatura de Sinterização (°C)	Média (μm)	Desvio Padrão
1300	0,455	± 0,006
1350	0,663	± 0,070
1400	0,663	± 0,010
1450	1,354	± 0,041

Contudo, as alterações significativas foram observadas com a mudança do método de síntese e a variação das temperaturas de sinterização utilizadas.

4.4 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica foi realizada através de espectroscopia de impedância entre 200 e 600°C, em atmosfera de ar e com intervalos de medida de 50°C.

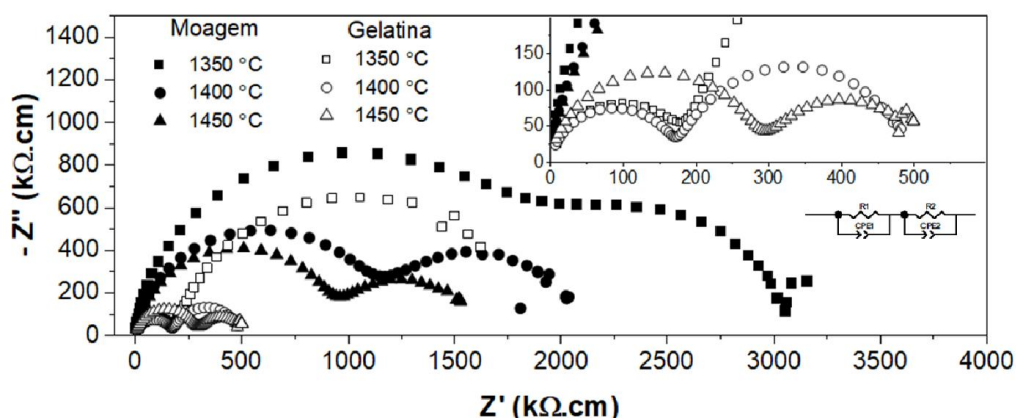
Os espectros descrevem semicírculos referentes as resistividades no interior do grão (R_g), nos contornos de grão (R_{cg}) e na interface amostra-eletrodo (R_{ele}), que correspondem aos efeitos resistivos e capacitivos presentes nas regiões de altas e baixas frequências, respectivamente.

Segundo Huang, et al. (2007), o comportamento capacitivo de sistemas sólidos eletroquímicos dificilmente pode ser descrito como um capacitor ideal. Diante dessa afirmação, o CPE (do inglês, *Constant Phase Element*) conhecido como elemento de fase constante, é inserido no lugar de um capacitor (C), considerando

os semicírculos observados experimentalmente como “não ideais”, podemos defini-lo como uma generalização da capacitância, e daí, alcançar um ajuste ideal.

No diagrama Nyquist evidenciado na Figura 26, temos a presença de semicírculos referentes às amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ sinterizadas 1350 a 1400°C para os métodos de moagem e sol-gel em temperaturas de operação de 250°C. As resistividades dos eletrólitos possuem semicírculos bem definidos, sendo possível analisar com mais clareza as contribuições de cada região para as amostras de todas as composições sinterizadas. Observa-se que à medida que a temperatura de sinterização aumenta há uma diminuição da resistividade, isto se dá, em uma primeira observação, ao aumento da densificação.

Figura 26 – Diagramas de Nyquist obtidos a 250°C, para amostras sinterizadas entre 1350°C e 1450°C.



Ainda analisando o Nyquist, podemos perceber que a resistividade do contorno de grão tem maior influência sobre a resistividade total. Os semicírculos das amostras sinterizadas a 1300°C não foram incluídos, devido a forte sobreposição que dificulta distinguir as contribuições de grão e contorno de grão, o que pode estar associado às baixas densidades obtidas nesta temperatura de sinterização.

Verifica-se que o tipo de síntese afetou a resistividade, com o método de moagem de alta energia dando amostras mais resistivas. A sinterização teve

efetividade nos dois métodos utilizados para a redução da resistividade nos contornos de grão.

O método sol-gel protéico ao apresentar menores resistividades em relação ao método de moagem de alta energia, pode estar ligado às características morfológicas dos pós. Segundo Souza et al, (2012) eletrólitos sólidos mesmo tendo a mesma composição, mas adquiridos por diferentes rotas químicas, podem apresentar fatores extrínsecos (impurezas, porosidades e fases secundárias) que modificam a resistividade dos grãos (propriedade intrínseca), produzindo diferenças nas condutividades.

Logo, a partir da espectroscopia de impedância fica claro que as particularidades de cada método de síntese podem causar diferenças consideráveis nas resistividades do grão e contornos de grão. Possivelmente, o efeito da maior densificação obtida influenciou de forma benéfica na condutividade total e na redução da porosidade, fato evidenciado pela redução do diâmetro dos semicírculos referentes aos contornos de grão, atuando positivamente na condutividade total.

Podemos calcular a área através da Equação 22, usando as dimensões da amostra, tais como o diâmetro (d), e espessura l do eletrólito. Estes valores estão presentes na Tabela 3.

$$A = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad \text{Equação [22]}$$

Por meio de impedância complexa examinamos a condutividade dos eletrólitos sólidos. Para o cálculo da resistividade do material (ρ) será necessário usar a Equação 23, bem como, utilizar os valores de resistência R obtidos previamente.

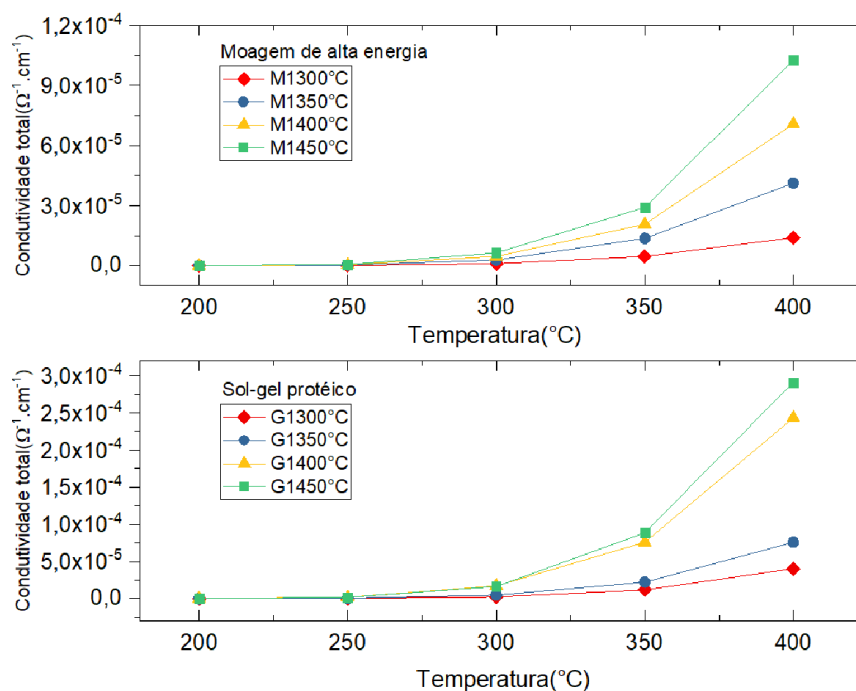
$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} [\Omega \cdot \text{cm}], \quad \text{Equação [23]}$$

Usando a Equação 23 relacionada à resistividade (R), é possível calcular as condutividades iônicas no interior dos grãos (σ_g), contorno de grão (σ_{cg}) e a condutividade total (σ_{total}), por meio da Equação 24.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} (S \cdot K \cdot \text{cm}^{-1}) \quad \text{Equação [24]}$$

A Figura 27 destaca o desempenho termicamente ativado da condutividade dos sistemas, onde podem ser analisados os efeitos da sinterização e da temperatura de ensaio utilizados neste trabalho.

Figura 27 – Valores de condutividade total das amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ das amostras sinterizadas (1300-1450°C) em função da temperatura de ensaio.

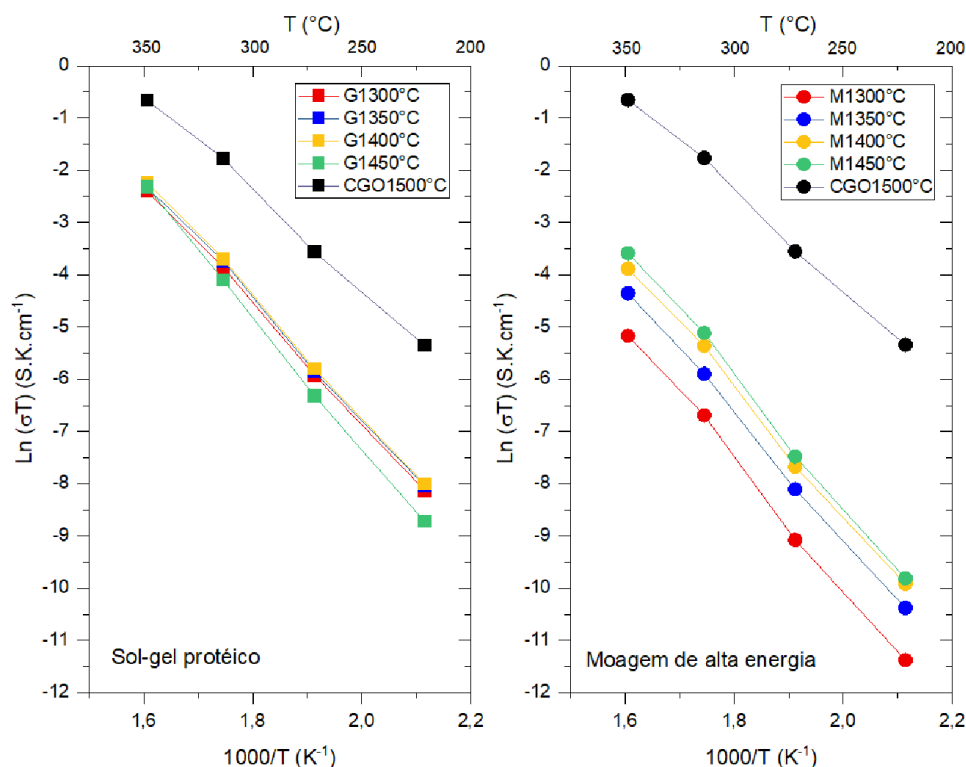


A partir de 250°C são apresentados ganhos consideráveis nos valores de condutividade ao aumentarmos o patamar de temperatura, ressaltando que as composições obtidas por síntese sol-gel geraram melhores resultados para as pastilhas sinterizadas a 1400°C e 1450°C.

Ao plotarmos o logaritmo decimal da condutividade multiplicada pela temperatura $\ln(\sigma.T)[K.\Omega^{-1}.cm^{-1}]$, em função do inverso da temperatura absoluta $1000/T (K^{-1})$ podemos desenvolver gráficos do tipo Arrhenius.

A Figura 28 apresenta os gráficos de Arrhenius da condutividade no interior dos grãos da amostra $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ obtidas pelos métodos de moagem de alta energia e Sol-gel protéico em comparação ao CGO sinterizado a 1500°C. As temperaturas de ensaio (200-350°C) analisadas em altas frequências nos permite obter informações sobre as contribuições resistivas, relativas aos grãos.

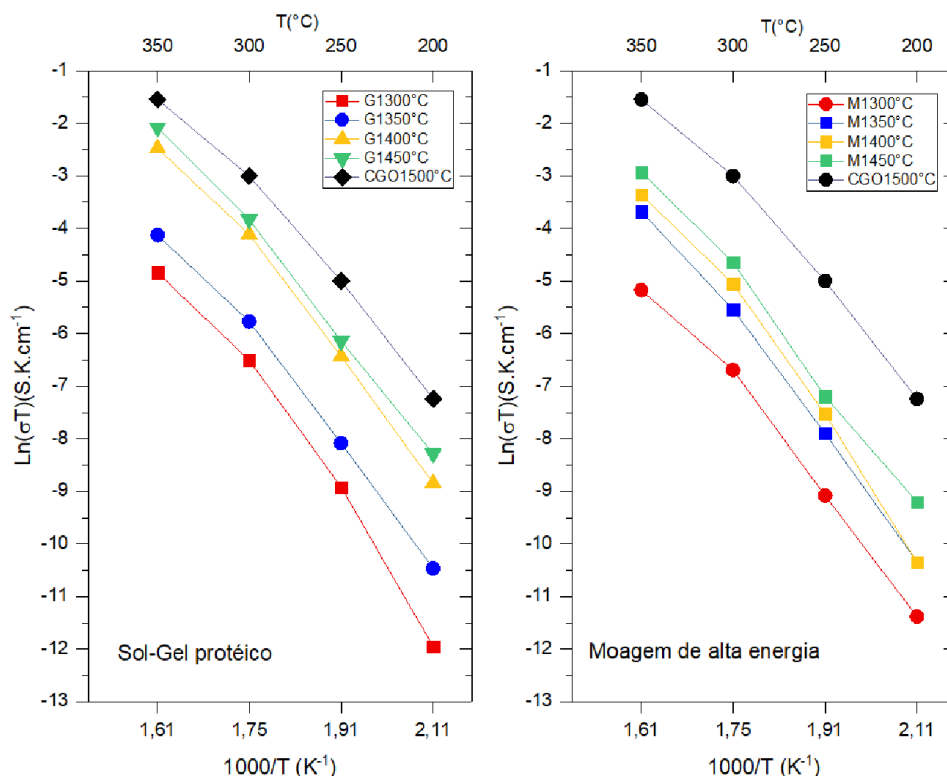
Figura 28 – Gráficos de Arrhenius da condutividade no interior dos grãos das amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$.



A condutividade do grão apresentou poucas variações significativas em relação ao processo de sinterização no método sol-gel, bem como, os valores em relação à condutividade do grão estão bem próximas aos do eletrólito de CGO. É interessante observar que na amostra sinterizada a 1450°C obtida a partir da síntese sol-gel, os valores de condutividade de grão são menores até 300°C, devido ao maior tamanho de grão, e como consequência, uma maior resistividade. Entretanto, para a síntese de moagem podemos ver diferenças nas condutividades em comparação tanto ao sol-gel quanto ao CGO.

A figura 29 apresenta os gráficos de Arrhenius da condutividade nos contornos de grão da amostra $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ obtidas pelos métodos de moagem de alta energia e Sol-gel protéico em comparação ao CGO sinterizado a 1500°C. As temperaturas de ensaio (200-350°C) analisadas foram em frequências intermediárias, onde se encontram as contribuições relativas aos contornos de grãos.

Figura 29 – Gráficos de Arrhenius da condutividade nos contornos de grão das amostras $\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{1,95}$.

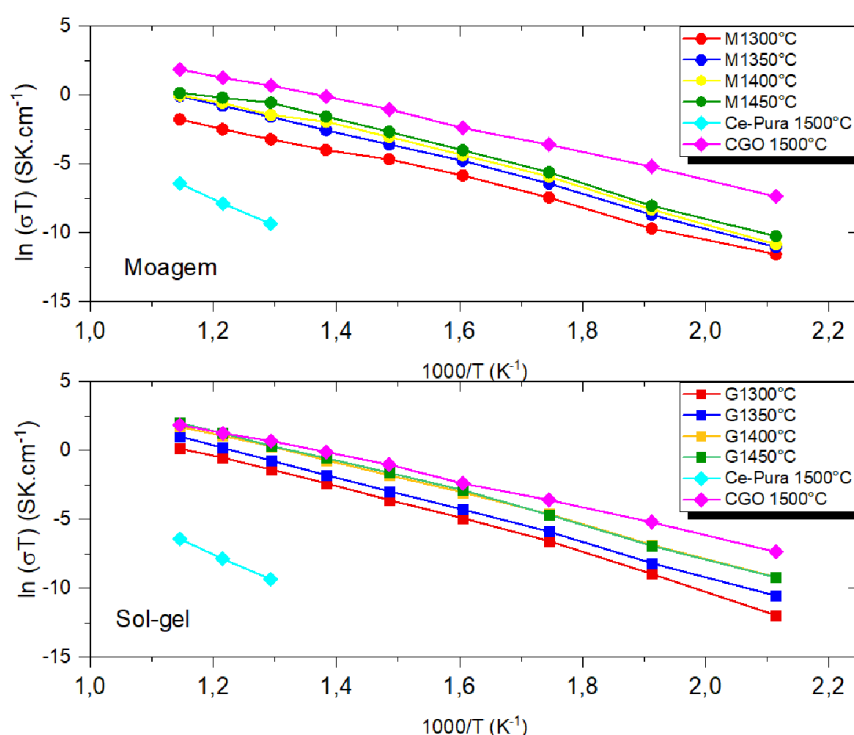


As amostras exibem aumento de condutividade nos contornos de grão com o aumento da temperatura para os dois métodos. Isto pode ser indicio de um balanço de cargas modificado com a adição de cálcio, gerando uma menor segregação, e influenciando de forma positiva. Segundo Guo et al. (2006), relatam que no óxido de cério o núcleo dos contornos de grão podem reunir vacâncias de oxigênio, e diante disso gera-se no interior dos contornos uma compensação de cargas.

Em virtude disto, observamos valores de condutividade maiores nos contornos de grão sinterizadas a 1450°C quando comparadas as amostras sinterizadas a 1300°C, onde se conclui que a condutividade nos contornos de grão é favorecida com o aumento da temperatura de sinterização. As condutividades dos contornos de grão dos sistemas tiveram resultados bem próximos a da condutividade do CGO, que é um dos sistemas mais promissores, segundo vários trabalhos da literatura.

Na Figura 30 é apresentado o gráfico de Arrhenius para a condutividade total dos eletrólitos estudados em todas as temperaturas de sinterização (1300-1450°C) utilizadas. Podemos comparar os resultados dos eletrólitos de céria pura e CGO sinterizados a 1500°C desta pesquisa para todas as temperaturas de ensaio, exceto para o caso da céria pura, em que só serão utilizados os valores de condutividade encontrados nas temperaturas usuais de operação (500, 550 e 600°C).

Figura 30 – Gráficos de Arrhenius da condutividade total, comparação das amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (1300-1450°C), Céria pura e CGO (1500°C).



Verifica-se que as maiores temperaturas de sinterização favoreceram a condutividade total, onde se conseguiu atingir as maiores densidades. Os resultados obtidos na síntese sol-gel se mostram competitivos com os valores correspondentes ao sistema céria-gadolínia.

Diante disso, os ensaios de espectroscopia de impedância realizados na faixa de temperatura de 200-350°C foram comparados com a literatura, onde são mais evidenciadas as contribuições do grão e contorno de grão. Nas faixas estudadas até as temperaturas de 500-600°C, seguiu-se a comparação em relação à condutividade dos sistemas para as faixas de operação das células a combustível. Nas

temperaturas de operação mais altas, as condutividades são similares, e nas temperaturas mais baixas há um aumento na diferença da condutividade.

Faz-se necessário a comparação dos valores de condutividade alcançados neste trabalho em relação aos valores encontrados na literatura sobre eletrólitos sólidos de céria dopada com cálcio obtida por diferentes métodos, onde podemos destacar os trabalhos de:

Khan et al., (2014) foi obtido um eletrólito de céria-cálcia ($\text{Ce}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) sintetizado pela técnica de reação de estado sólido, com adição de 0-1 % de mol de TiO_2 . Os resultados para comparação à técnica seguem relação seguem com a céria-cálcia pura, onde obteve valores de condutividade $\sigma_{500} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ e $\sigma_{600} = 4.5 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$.

Yan et al., (2009) prepararam um eletrólito de céria-cálcia ($\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-y}$) com $x=(0.05, 0.1 \text{ e } 0.2)$ sintetizado pela técnica de co-precipitação calcinados nas temperaturas de 550, 700 e 850 °C, com 6 temperaturas de sinterização (900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C), que teve valores de condutividade a 500 °C quando da mesma composição por nos estudada e sinterizada a 1400°C, $\sigma_{500} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.

Banerjee (2008) preparou um eletrólito de céria-cálcia ($\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$) com $x=(0.05-0.2)$ pela técnica de combustão, obtiveram eletrólitos com condutividades de $\sigma_{500} = 2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ e $\sigma_{600} = 5,99 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.

Peng et al., (2003), relataram uma condutividade de apenas $2,2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 600 °C para a composição $x = 0,1$ observado no presente estudo.

Huang et al., (1997), mediram as condutividades iônicas de soluções sólidas $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$ sintetizadas hidrotermicamente e relataram uma condutividade iônica máxima de apenas $2,1 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 600 °C para a composição $x = 0,09$.

Maheshwari et al., (2016), preparam eletrólitos de céria-cálcia $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-d}$ ($x = 2.5, 5, 7.5, 10$) % em mol de cálcio, através da técnica de precursores polímeros. Em suas análises de condutividade para a temperatura e composição iguais as estudadas as deste trabalho, foram encontrados os valores de $\sigma_{600} = 2.790 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.

A Tabela 7 apresenta valores de condutividade total e energias de ativação da céria dopada com cálcio processadas por diversos tipos de sínteses.

Tabela 7 – Comparativo dos valores de condutividade total, energia de ativação da céria dopada com cálcio.

Composição $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	T(°C)	$\sigma_{500^\circ\text{C}}$ (S.cm^{-1})	$\sigma_{600^\circ\text{C}}$ (S.cm^{-1})	Energia de ativação (eV)	Referências
Sol-Gel Protéico	1450	4.26×10^{-3}	8.00×10^{-3}	0.997	Este trabalho
Reação de estado sólido	1450	9.87×10^{-4}	1.30×10^{-3}	0.957	Este trabalho
$\text{CeO}_{2-\delta}$	1500	1.11×10^{-7}	1.86×10^{-6}	-	Este Trabalho
CGO	1500	2.53×10^{-3}	7.34×10^{-3}	0.820	Este Trabalho
Reação de estado sólido	1140	2.00×10^{-2}	4.50×10^{-2}	0.510	Khan et al., (2014)
Co- precipitação	1300	1.50×10^{-3}	-	-	Yan et al., (2009)
Combustão	1250	2.00×10^{-3}	5.90×10^{-3}	0.700	Banerjee (2008)
Combustão	1300	-	2.20×10^{-3}	0.820	Peng et al., (2003)
Síntese Hidrotermal	1400	-	2.10×10^{-3}	0.830	Huang et al., (1997)
Precursores poliméricos	1600	-	2.79×10^{-4}	1.350	Maheshwari et al., (2016)
$\text{CeO}_{2-\delta}$	1400	-	1.10×10^{-5}	1.030	Huang et al., (1997)

(-) Dados não disponíveis.

Em comparação com os dados disponíveis na literatura, as amostras deste trabalho exibiram condutividades com valores bem próximos (em alguns casos, valores maiores de condutividades) em condições idênticas, salientando que o método de obtenção tem influência nas propriedades do produto final.

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho amostras de céria-cálcia ($\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.95}$) foram obtidas com sucesso pelo método sol-gel protéico e reação de estado sólido precedido por moagem de alta energia, onde as características dos materiais foram estudadas. A caracterização dos pós no estudo da morfologia foi executada após as sínteses químicas, em atenção a mudanças relevantes dependendo do método de síntese.

Foram obtidas partículas nanocristalinas de soluções sólidas de céria-cálcia, apresentando estrutura tipo fluorita e livre de fases secundárias, dando origem a uma boa sinterabilidade. A densificação das amostras foi favorecida pela temperatura de sinterização, obtendo densidades relativas acima de 95%, exceto a amostra sinterizada a 1300°C por reação de estado sólido. A caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e transmissão (STEM) possibilitou verificar de forma qualitativa o aumento do tamanho de grão, a presença de aglomerados e a porosidade residual. O método sol-gel protéico apresentou boas propriedades morfológicas, minimizando a presença de poros favorecendo as propriedades elétricas e condutivas. O tamanho médio de grão apresentou variações importantes com o aumento da temperatura de sinterização, ou seja, houve crescimento dos grãos. O método sol-gel protéico apresentou microestruturas com tamanhos de partículas menores e de maior área superficial, favorecendo a sinterabilidade e consequentemente uma maior densidade.

As propriedades elétricas analisadas por espectroscopia de impedância mostraram a dopagem de 10% de mol de cálcio contribuiu com o aumento da condutividade, trazendo mudanças favoráveis na condução de íons de O^{2-} nos grão e contornos de grão. Amostras obtidas pelo método sol-gel apresentaram maior condutividade de contorno de grão devido à menor segregação do dopante. Os dois métodos de síntese apresentaram valores competitivos em relação à condutividade, quando comparados aos valores da céria pura e a céria-gadolínia. A condutividade total atingiu $8 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ (método sol-gel protéico) e $1,3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ (reação de estado sólido) a 600°C para amostras sinterizadas a 1450°C. Estes valores são próximos aos reportados na literatura para cerâmicas de mesma composição obtidas por outras rotas de síntese.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a variação da composição ($x = 0,15-0,20\%$ em mol de Ca) no eletrólito de céria-cálcia pelo método sol-gel protéico em relação as propriedades elétricas e condutivas;
- Estudar a variação da composição ($X = 0,15-0,20\%$ de mol de Ca) no eletrólito de céria-cálcia, bem como, verificar o efeito do tempo de moagem na obtenção de pós com menores tamanhos de partículas e as melhorias nas propriedades elétricas e condutivas.
- Analisar a co-dopagem de 1% de Cu com intuito de tentar diminuir a temperatura de sinterização para as duas rotas sintéticas utilizadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, R. M. **Otimização de anodos para célula a combustível de óxido sólido fabricados por colagem de fitas**. Instituto de ciências exatas da UFMG, Belo Horizonte, 2014.
- AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. **Pilhas a combustível de óxido sólido: Materiais, componentes e configurações**. Química Nova, vol. 30, nº 1, pp. 189-197, 2007.
- AQUINO, F. M. **Preparação e caracterização de filmes cerâmicos para cátodos de células a combustível de óxido sólido**. (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, 2012.
- ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R. J.; IRVINE, J. T. S.; MCEVOY, A. J.; MOGENSEN, M.; SINGHAL, S. C.; VOHS, J. **Advanced anodes for high-temperature fuel cells**, Nature Materials, vol. 3, pp. 17-27, 2004.
- AYRES, R. R.; **Obtenção e caracterização de eletrólitos sólidos de Céria-Gadolínia**. Dissertação de Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais, 2001.
- BAUERLE, J. L. **Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol.30, pp 2657-2670, 1969.
- BOND, J. **Fuel Cells: The science, study and promise of the newest player in materials handling**. Modern Materials Handling, pp. S45-S50, 2011.
- CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K.; STIMMING, U. **Fuel Cells - Fundamentals and Applications**. Fuel Cells, vol. 1, nº 1, pp. 5-39, 2001.
- CELA, B.; MACEDO, D. A.; SOUZA, G. L.; MARTINELLI, A. E.; NASCIMENTO, R. M.; PASKOCIMAS, E C. A. **NiO-CGO in situ nanocomposite attainment: One step synthesis,** Journal of Power Sources, vol. 196, pp. 2539-2544, 2011.
- CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G.; ALFARO, R. A. M.; HESSEL, E R. **Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino**. Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 30, nº 4, pp. 1-9, 2008.
- COSTA, L. B. F.; NEUMANN, R. **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.
- DE KEIJSER, T. H.; LANGFORD, J. I.; MITTEMEIJER, E. J.; VOGELS, A. B. P. **Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening**. J. Appl. Crystallogr. 15 (1982) 308–314.
- DELHEZ, R.; DE KEIJSER, T. H.; LANGFORD J. I.; LOUER, D.; MITTEMEIJER, E. J.; SONNEVELD, E. J. **Crystal imperfection broadening and peak shape in the**

Rietveld method. in: R.A. Young (Ed.), *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, 1993, pp.132–166.

DING, C., LIN, H., SATO, K., HASHIDA, T. **Synthesis of La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ Nanopowders and Their Application in Solid Oxide Fuel Cells.** *Journal of fuel cell science and technology*, vol. 8, p. 051016, 2011.

DONG, Y.; HAMPSHIRE, S.; ZHOU, J.; MENG, G. **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*, v. 36, 5054 – 5066, 2011.

FERRARI, M.; LUTTEROTTI, L.; **Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by x-ray diffraction.** *J. Appl. Phys.* 76 7246–7255, 1994.

FERREIRA, R. **Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada**, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais. Universidade Federal do Paraná, 2011.

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

FONSECA, F. C. **Relação microestrutura-propriedade elétricas de compósitos cerâmicos à base de zircônia.** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, 2001.

GIL H. **Preparación y caracterización de materiales cerámicos para su uso como componentes: electrolito, ánodo y cátodo, en pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia. estudio de sus compatibilidades.** Tese de Doutorado. Instituto de Cerámica y Vidrio. Concejo Superior de Investigaciones Científicas. 2006

GÓMEZ-GUILLÉN, M.C.; GIMÉNEZ, B.; LÓPEZ-CABALLERO, M.E.; MONTERO, M.P. **Functional and bioactive properties of collagen and gelatina from alternative sources: a review.** *Food Hydrocolloids*, p. 1813-1827, 2011.

GONZÁLEZ, A. M. **Desenvolvimento de um Modelo Matemático para uma Célula a Combustível de Oxido Sólido de Configuração Tubular.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Itajubá. Itajubá/MG, 2007.

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

GROSSO, R. L. **Densificação e condutividade elétrica da zircônia-escândio-céria.**, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, 2012.

HIBINO, T.; HASHIMOTO, A.; INOUE, T.; TOKUNO, J.; YOSHIDA, S.; SANO, M. **A low operating-temperature solid oxide fuel cell in hydrocarbon-air mixtures.** *Science*, vol. 288, pp. 2031-2033, 2000.

HUANG, V. M.-W.; VIVIER, V.; ORAZEM, M. E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. **The apparent constant-phase-element behavior of a disk electrode with faradaic**

reactions: a global and local impedance analysis. J. Electrochem. Soc. 154, C99, 2007.

INABA, H; TAGAWA, H. **Ceria-based solid electrolytes.** Solid State Ionics, vol. 83, pp. 1-16, 1996.

INSUMOS. **Gelatina um ingrediente alimentício com muitos benefícios para a saúde.** Aditivos & ingredientes, 2009.

IRVINE, J. T. S.; DEREK, C. S.; ANTHONY, R. W. **Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy.** Advanced. Materials. 2 No. 3, 1990.

KAWAMOTO, H. **Research and development trends in solid oxide fuel cell materials.** Quartely Review, vol. 26, pp. 52-70, 2008.

KHAN, M. A.; RAZA, R.; LIMA, R. B.; CHAUDHRYA, M. A.; AHMEDA, E.; KHALID, N.R.; ABBAS, G.; ZHU, B.; NASIR, N. **Effect of titania concentration on the grain boundary conductivity of calcium-doped ceria electrolyte.** Ceramics International, vol.40, pp. 9775-9781, 2014.

KHARTON, V. V.; MARQUES, F. M. B.; ATKINSON, A. **Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review.** Solid State Ionics, v. 174, p. 135 – 149, 2004.

LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained.** 2^a ed., Chichester: John Wiley & Sons LTD, 2003.

MAHESHWARI, A.; WIEMHOFER, H-D. **Augmentation of grain boundary conductivity in Ca doped ceria-carbonate-composite.** Acta Materialia, vol.103, pp.361-369, 2016.

MAIA, A. G. O. **Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível.** (DISSERTAÇÃO). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

MARCOS, P.J.B., GOUVEA, D. **Avaliação do processo de limpeza superficial de pós de zircônia.** Cerâmica, vol. 48, p.187, 2002.

MARCILLY, C; COURTY, P; DELMON, B. **Preparation of Highly Dispersed Mixed Oxides and Oxide Solid Solutions by Pyrolysis of Amorphous Organic Precursors.** Jornal American Ceramic Society. Vol. 53, p.56, 1970.

MEDGADGET. **Collagen peptide and gelatin – customized building blocks of body proteins.** Disponível em: [www. Medgadget.com/2015/11/collagencustomized-building-blocks-of-body-proteins-2.html](http://www.Medgadget.com/2015/11/collagencustomized-building-blocks-of-body-proteins-2.html). Acesso em: 09 jan. 2018.

MINH, N. **Solid Oxide Fuel Cell technology: features and applications.** Solid State Ionics, vol. 174, pp. 271-277, 2004.

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

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

MUÑOZ, R. A. **Efeito da adição de óxidos de terras raras na condutividade iônica de cerâmicas a base de ZrO_2 :3% mol Y_2O_3 para aplicações em sensores de oxigênio.** Dissertação de Doutorado em Ciências Mecânicas, Universidade de Brasília, 2013.

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

NICHOLAS, J. D.; JONGHE, L. C. **Prediction and evaluation of sintering aids for Cerium Gadolinium Oxide.** Solid State Ionics, vol. 178, 1187–1194, 2007.

NISSAN MOTOR; ABE, R. **Nissan Intelligent Mobility, e-Bio Fuel-Cell System.** 2016.

ORMEROD, R., M. **Solid oxide fuelcells.** Chemical Society Reviews, vol. 32, pp. 17-28, 2003.

PEREIRA, G. J.; GOUVEA, D. **Densificação Rápida de Cerâmicas de SnO_2 .** Cerâmica, vol. 49, p.116 (2003)

PLATA, J. J.; MÁRQUEZ A. M.; SANZ, J. F. **Electron mobility via polaron hopping in bulk ceria: A first-principles study.** The Journal of Physical Chemistry, vol. 117, pp. 14502-14509, 2013.

PRESTES, R. C.; GOLUNSKI, S. M.; TONIAZZO, G.; KEMPKA, A. P.; LUCCIO, M. DI. **Caracterização da fibra de colágeno, gelatina e colágeno hidrolisado.** Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, v. 15, n. 4, p. 375–382, 2013.

QUIROGA, A. L. B. **Dossiê Gelificantes.** Food Ingredients Brasil, vol. 27, p. 44–66, 2013.

RAMOS, M. P.; FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C. **Síntese do Anodo Cerâmico $La_{1-x}Sr_xCr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ pela Técnica dos Precursores Poliméricos.** Matéria, vol.12, nº1, 2007.

RODRIGUES, C. A.; GUERRA, J. S. **Implementação da técnica de espectroscopia de impedâncias para o estudo de propriedades físicas em materiais ferroelétricos.** Revista Horizonte Científico, vol. 9, nº2, pp 1-24, 2015.

SCHREIBER, R.; GAREIS H. **Gelatin handbook.** Weinheim: Wiley-VCH GmbH and Co, p.331, 2007.

SCIENCE APPLICATIONS INTERNATIONAL CORPORATION. **Fuel Cell Handbook.** Eg & Services, 2004.

SEGAL, D. **Chemical synthesis of ceramic materials,** Journal Material Chemistry. Vol. 7, p. 1297, 1997

SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z. **Advanced Synthesis of Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells**. Progress in Materials Science, vol. 57, p. 804–874, 2012.

SINGAL, S. C. **High-temperature Solid Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2004.

SKINNER, S. J.; KILNER, J. A. **Oxygen ion conductors**. Mater. Today, v. March, pp. 30-37, 2003.

THANGADURAI, V.; KOPP, P. **Journal of Power Sources**, vol. 168, pp.178-183, 2007.

VARGAS, R. A. **Síntese, processamento e caracterização de cátodo para aplicação em células a Combustível de Óxido Sólido de temperatura intermediária**. [s.l.] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, 2012.

VARGAS, R. A.; CHIBA, R.; ANDREOLI, M.; SEO, E. S. M. **Síntese e caracterização de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido**. Cerâmica, vol.54, p. 366-372, 2008.

VARGAS, R. A.; CHIBA, R.; ANDREOLI, M.; SEO, E. S. M. **Síntese e Caracterização dos Pós de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$** . Matéria, vol. 12, n. 1, p. 8-21, 2007.

VASIREDDY, R.; PAUL, R.; MITRA, A. **Green synthesis of silver nanoparticles and the study of optical properties**. Nanomaterials, Nanotechnology, vol. 2, p. 1-6, 2012.

VILLAS-BÔAS, L. A. **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.

WENDT, H.; GOLTZ, M; LINARDI, M. **Tecnologia de células a combustível**. Química Nova, vol. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.

WENK, H.R.; MATTHIES, S.; LUTTEROTTI, L.; **Texture analysis from diffraction spectra**, Mater. Sci. Forum 157–162 (1994) 473–480.

WINCEWICZ, K. C.; COOPER, J. S. **Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives**. Journal of Power Sources, vol. 140, pp. 280-296, 2005.

YAHIRO, H.; EGUCHI, Y.; EGUCHI, K.; ARAI, E H. **Oxygen ion conductivity of the ceriasamarium oxide system with fluorite structure**. Journal of Applied Electrochemistry, vol. 18, pp. 527-531, 1988.

YAN, C.; SUN, L.; CHENG, F. **Sol-gel Processing**, in: **Handbook of Nanophase and nanostructured**. Materials Volume 1 – Synthesis, Tsinghua University Press, WANG, Z. L.; LIU, Y.; ZAHNG, Z. China, pp. 72-101, 2002.

YAN, M.; MORI, T.; ZOU, J.; YE, F.; OU, D. R.; DRENNAN, J. **TEM and XPS analysis of $\text{Ca}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ ($x = 0.05\text{--}0.5$) as electrolyte materials for solid oxide fuel cells.** Acta Materials. vol. 57, pp.722-731, 2009.

ZHAO, K.; DU, Y. **Calcium-doped ceria materials for anode of solid oxide fuel cells running on methane fuel.** Journal of Power Sources, vol. 347, pp 79-85, 2017.