

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E
MATERIAIS – PPGE3M.

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{1,9}$ VIA
SINTESE POR COMBUSTÃO VISANDO SUA APLICAÇÃO EM SOFC.**

Evandro Garske Scarabelot

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre

2016



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{1,9}$ VIA
SÍNTESE POR COMBUSTÃO VISANDO SUA APLICAÇÃO EM SOFC.**

Dissertação desenvolvida no Laboratório de Biomateriais e Cerâmicas Avançadas, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de concentração: ciência e tecnologia de materiais.

Aluno: Evandro Garske Scarabelot

Orientadora: Dra. Vânia Caldas de Sousa

Porto Alegre

2016

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos” (Isaac Newton).

AGRADECIMENTOS

- Em primeiro lugar a Deus por toda ajuda proporcionada.
- Aos meus pais, pelo carinho e amor incondicional.
- A Prof.^a Vânia, pela orientação, apoio, compreensão e ajuda dada a essa pesquisa.
- Ao Laboratório de Biomateriais e Cerâmicas Avançadas, Departamento de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Ao Pesquisador Visitante Especial / CNPq Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Jose R. Jurado.
- Ao CEME-SUL por me proporcionar a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- Aos demais laboratórios: LACER, CME e LAMAT por me proporcionar os meios e equipamentos necessários para a realização dessa dissertação.

RESUMO

O dióxido de cério (CeO_2), pode apresentar condutividade iônica e eletrônica (condutor misto) em temperaturas relativamente baixas (considerando a faixa de trabalho 1000°C de uma SOFC). Esta característica torna este material promissor para uso em células a combustível de óxido sólido (SOFC ou CCOS) assim como em catalisadores. Vale destacar que em altas temperaturas o dióxido de cério puro é um mau condutor iônico, contudo pode-se obter um aumento significativo com a substituição estrutural do íon cério (Ce^{+4}) por outro íon metálico de menor valência (La^{+3} e Ca^{+2}).

O estudo proposto consiste em sintetizar óxido de cério dopado com lantânio e cálcio com características microestruturais e elétricas adequadas para uso em uma CCOS. Utilizando o método de síntese de combustão foi estudado a influência que o excesso de combustível (sacarose) pode proporcionar nas características finais dos pós cerâmicos. A caracterização dos pós foi realizada pelas técnicas de raios-X (DRX), área superficial específica (BET), análise termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET), Microscopia de Calefação (MC) e por fim a análise elétrica por meio da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

Os principais resultados mostraram que a técnica de síntese por combustão é um método eficiente para obtenção de pós nanoparticulados, bem dispersos e com elevada homogeneidade. Observou-se ainda que a troca do tipo de dopante assim como o teor de combustível utilizado na síntese interfere diretamente nas propriedades microestruturais, físicas e elétricas dos compostos finais a base de céria dopada. As amostras apresentaram comportamento condutor em baixas temperaturas (500°C) o que viabiliza sua utilização como catalisadores e também em CCOS após tratamentos térmicos em atmosferas adequadas para aplicação como eletrodos ou eletrólitos. Os resultados também demonstram que a céria dopada com cálcio tem características que se torna viável a substituição do lantânio para uso em uma CCOS.

Palavras chaves: célula a combustível de óxido sólido (CCOS), ânodo, lantânio, cálcio, cério, síntese por combustão.

ABSTRACT

The cerium dioxide (CeO₂) has ionic and electronic conductivity (mixed conductor) properties at relatively low temperatures (considering a working range of 1000°C for a SOFC). These characteristics make this material appropriate for use as anode in solid oxide fuel cells (SOFC or CCOS). It should be mentioned that pure cerium dioxide is a bad ionic conductor in high temperatures, but we have a significant increase with the structural substitution of the cerium ion (Ce⁺⁴) by another metal ion of lower valence (in its crystalline lattice).

The proposed study consisted in the synthesis of ceria oxide with lanthanum and/ or calcium with microstructural and electrical characteristics, suitable for use in a CCOS. Using the combustion synthesis, the influence of excess of fuel (sucrose) on the final characteristics of the ceramic powder has been analyzed.

The characterization of the powders was realized using X-ray (XRD), specific surface area (BET), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM), Electron Microscope Transmission (TEM), Microscope Heating (HSM) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

The main results showed that the combustion synthesis technique is an efficient method to obtain nanoparticulate and well dispersed powders with high homogeneity. It was observed that the exchange of the dopant type as well as the fuel content used in the synthesis interferes directly in the microstructural, physical and electrical properties of the final compounds of ceria doped. Therefore, the calcium doped ceria has interesting characteristics for use in a CCOS.

Key words: solid oxide fuel cell (CCOS), anode, lanthanum, calcium, cerium, synthesis by combustion.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XII
ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS	XIII
1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS	04
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
3.1 Células a Combustível.....	05
3.1.1 Histórico.....	06
3.1.2 Tipos de pilhas a combustível.....	07
3.2 Células- a combustível de óxido sólido (CCOS).....	08
3.3 Materiais cerâmicos mais utilizados em uma CCOS.....	11
3.3.1 Características microestruturais e elétricas dos componentes cerâmicas de uma CCOS.....	14
3.4 Ânodos a base de Céria.....	16
3.5 Óxido de Cério.....	18
3.5.1 Condutividade elétrica e iônica da céria.....	20
3.5.2 Os efeitos da microestrutura na condutividade da céria.....	24
3.5.3 A influência dos dopantes na condutividade da céria.....	26
3.6 Método de confecção de pós via síntese por combustão.....	27
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	30
4.1 Materiais.....	30
4.2 Cálculos e equações.....	30

4.3 Síntese dos pós por reação de combustão	31
4.4 Calcinações dos pós	33
4.5 Caracterizações dos pós	33
4.5.1 Análise por raios-X (DRX).....	33
4.5.2 Análise da área superficial específica (BET)	34
4.5.3 Análise termogravimétrica (ATG)	34
4.5.4 Análise por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	35
4.5.5 Análise por Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	35
4.5.6 Análise por Microscopia de calefação (HSM)	35
4.5.7 Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIS)	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Caracterizações físicas do pós	37
5.2 Comportamento térmico dos pós.....	40
5.3 Análise microestrutural dos pós	43
5.4 Caracterização iônica e elétrica	47
6. CONCLUSÕES.....	57
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Desenho esquemático do funcionamento de uma célula a combustível unitária	6
Figura 3.2- Esquema representando as reações químicas específicas e temperaturas de operação para cada tipo de tecnologia de células de combustível	8
Figura 3.3- Gráfico de CCOS x Outros tipos de geração distribuída	9
Figura 3.4- Cogeração de uma CCOS com uma turbina a Gás	10
Figura 3.5- Descrição do funcionamento de numa CCOS	10
Figura 3.6- Desenho esquemático do princípio de funcionamento físico e químico de um cátodo.....	11
Figura 3.7- Princípio de funcionamento físico e químico de um ânodo	12
Figura 3.8- Demonstração de um ânodo a base de NiO/YSZ	15
Figura 3.9- Desempenho dos ânodos ao longo dos últimos anos a 800°C em atmosfera redutora	18
Figura 3.10- Estrutura cristalina tipo fluorita.....	19
Figura 3.11- Descrição modelo para a notação KROGER-VINK.	21
Figura 3.12- Descrição do transporte dos íons de Oxigênio numa CCOS	22
Figura 3.13- Demonstração esquemática de um material com condutividade eletrônica do tipo N e P	23
Figura 3.14- Micrografia de uma amostra de céria dopada, apresentando o grão e o contorno de grão.	24
Figura 3.15- Variação da condutividade iônica em função do raio do dopante, para composição $Ce_{(0,8)}X_{(0,2)}O_{(1,9)}$ medidas a 800°C	27
Figura 4.1- Fluxograma dos processos envolvidos na pesquisa.....	32
Figura 4.2- Figura 4.2: Processo de síntese por combustão: Solução dissolvida (A), Aumento da viscosidade (B) e Combustão (C).	33

Figura 5.1- Difratoograma dos pós não calcinados de céria-cálcio (A) e céria-lantânio (B) variando a quantidade de combustível, sacarose, do estequiométrico a 100% em excesso deste.	37
Figura 5.2- Difratoograma dos pós calcinados de céria-cálcio (A) e céria-lantânio (B) variando a quantidade de combustível, sacarose, do estequiométrico a 100% em excesso deste	38
Figura 5.3- Sobreposição dos difratograma dos pós calcinados.....	38
Figura 5.4- Análise termogravimétrica das amostras após o processo de síntese por combustão.	40
Figura 5.5- Micrografias obtidas pela microscopia de calefação.	41
Figura 5.6- Microscopia de calefação das amostras de céria dopada com lantânio demonstrando a retração linear destas em função do aumento de temperatura. (A) CeLa-EST e (B) CeLa-100%.....	41
Figura 5.7- Microscopia de calefação das amostras de céria dopada com lantânio demonstrando a retração linear destas em função do aumento de temperatura. (A) CeCa-EST e (B) CeCa-100%.....	42
Figura 5.8- Micrografia dos pós-sintetizados, após calcinação, das amostras dopadas com lantânio no teor estequiométrico (A e B) e 100% em excesso de combustível (C e D) nas ampliações de 5.000X (A e C) e 30.000X (B e D).....	44
Figura 5.9- Micrografia dos pós-sintetizados, após calcinação, das amostras dopadas com cálcio no teor estequiométrico (A e B) e 100% em excesso de combustível (C e D) nas ampliações de 5.000X (A e C) e 30.000X (B e D).....	44
Figura 5.10- Micrografia por MET dos pós-sintetizados, após calcinação, das amostras de CeLa-EST. com tamanho de escala de 100nm (A) e 50nm (B).....	45
Figura 5.11- Micrografia por MET dos pós-sintetizados, após calcinação, das amostras de CeCa-EST. com tamanho de escala de 100nm (A) e 50nm (B).	45
Figura 5.12- Espectros de impedâncias da céria dopada com lantânio nas temperaturas de 500°C a 700°C..	49
Figura 5.13- Sobreposição dos espectros de impedâncias das amostras dopadas com lantânio nas temperaturas de 500 a 700°C	50
Figura 5.14- Espectros de impedâncias da céria dopada com cálcio nas temperaturas de 500°C a 700°C.	51
Figura 5.15- Sobreposição dos espectros de impedâncias das amostras dopadas com lantânio nas temperaturas de 500 a 700°C.	52
Figura 5.16- Circuito equivalente proveniente do gráfico tipo Nyquist.....	53

Figura 5.17- Desenho esquemático do caminho médio dos elétrons das amostras compactadas.	54
Figura 5.18- Gráfico da energia de ativação proveniente dos espectros de impedância analisadas.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Principais materiais utilizados como cátodo em uma célula a combustível de óxido sólido (CCOS)	12
Tabela 3.2- Principais materiais utilizados como ânodo em uma célula a combustível de óxido sólido (CCOS)	13
Tabela 3.3- Principais materiais utilizados como eletrólito em uma célula a combustível de óxido sólido (CCOS)	14
Tabela 3.4- Propriedades físicas do óxido de cério	18
Tabela 4.1- Matérias primas utilizadas para o desenvolvimento do trabalho.	30
Tabela 4.2- Valência dos constituintes utilizados	31
Tabela 4.3- Grupo amostral	32
Tabela 5.1- Obtenção do tamanho de cristalito tanto antes como depois da calcinação, obtidos pela equação de Scherrer.....	39
Tabela 5.2- Tabela proveniente dos resultados obtidos das análises por TGA das amostras após o processo de síntese por combustão	40
Tabela 5.3- Área superficial específica do grupo amostral.....	46
Tabela 5.4- Dados obtidos por meio dos espectros de impedância, utilizados para os cálculos do gráfico de Arrhenius e Energia de ativação (E_a), para as amostras de lantânio.....	55
Tabela 5.5- Dados obtidos por meio dos espectros de impedância, utilizados para os cálculos do gráfico de Arrhenius e Energia de ativação (E_a), para as amostras de cálcio	55
Tabela 5.6- Energia de ativação das amostras segundo o gráfico de Arrhenius obtidas a partir dos resultados de condutividade.	56

ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS.

- AFC - Alkaline Fuel Cell (Célula a Combustível Alcalina).
- AO_2 - Estrutura tipo fluorita
- CaCOS - Célula a combustível de óxido sólido
- C_D - Concentração de defeitos
- $CeCaO_2$ - Céria-cálcio
- CeO_2 - Oxido de cério
- CG - Contorno de grão
- DEFC - Direct Ethanol Fuel Cell - Célula a Combustível de Etanol Direto.
- DMFC - Direct Methanol Fuel Cell (Célula a Combustível de Metanol Direto).
- E_{i0} - Energia de ativação
- EIS - Espectroscopia por Impedância Eletroquímica
- HSM - Microscopia de calefação
- ICDD - International Centre for Diffraction Data
- ICSD - Identified *inorganic* crystal structures
- MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell (Célula a Combustível de Carbonato Fundido).
- MET - Microscopia eletrônica de transmissão
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- NC - Numero de coordenação
- PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell (Célula a Combustível de Ácido Fosfórico).
- *PEMEFC* - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (Célula Combustível a Membrana Trocadora de Prótons).
- Q_D - Energia de ativação para o defeito
- S/cm - Siemens por centímetro
- CCOS - Solid Oxide Fuel Cell (Célula a Combustível de Óxido Sólido)
- σ_{oi} - Fator pré-exponencial

1. Introdução

A crescente preocupação com as mudanças climáticas ocasionadas pela emissão de gás carbônico provenientes da queima de combustíveis fósseis na geração de energia elétrica assim como a grande demanda energética criada pelo excedente populacional nas grandes cidades tem proporcionado estudos focados na geração de energia elétrica de maneira mais limpa e eficaz [1].

A matriz energética de um país pode ser representada quantitativamente por todos os recursos energéticos disponíveis (petróleo, gás natural, carvão, água, urânio...), de uma dada região, a fim de serem utilizados nos mais diversos processos produtivos do país. Atualmente um dos maiores desafios enfrentados pelas nações tem sido a busca por fontes renováveis, limpas e baratas, a fim de que sejam menos poluentes e mais econômicas no processo de geração de energia. O Brasil, atualmente, possui a matriz energética mais renovável do mundo industrializado, chegando a 45,3% de toda sua produção energética. Entre as principais fontes estão a energia hídrica, o etanol, a biomassa, a solar e a eólica. Os números atuais revelam um fato preocupante, da matriz energética mundial, as fontes renováveis representam apenas 13% do total sendo mais de 60% proveniente de combustíveis fósseis [2].

É nesse contexto que entram as células a combustível que nada mais são que um transdutor eletroquímico, de operação contínua. O princípio básico de funcionamento das células a combustível se resume em combinar um átomo de oxigênio a dois átomos de hidrogênio tendo como produto da reação vapor d'água, energia elétrica e energia térmica [3]. Podemos destacar ainda a possibilidade do calor excedente criado nas células de alta temperatura, ser utilizado na cogeração de energia, aumentando assim a eficiência da célula como um todo. Tal exemplo é a movimentação de turbinas a gás por meio do vapor d'água gerada no sistema. Com a utilização dessa técnica de cogeração é possível atingir uma eficiência energética acima de 80% [4]. Com relação às emissões de uma central elétrica de células a combustível tem-se observado que estas são dez vezes menores do que as normativas ambientais mais restritas. Além disso, as células a combustível

produzem um nível muito inferior na geração de dióxido de carbono, visto que seu produto de reação é vapor d'água [5].

Usualmente as células a combustível são classificadas pelo seu eletrólito, sendo que este está diretamente relacionado à temperatura de operação desta. As células que trabalham em altas temperaturas, com gradiente térmico que varia de 500 a 1000°C, são classificadas em dois tipos, a célula a combustível de carbonato fundido (MCFC) e a célula a combustível de óxido sólido (CCOS). Dentre elas, a de óxido sólido é o dispositivo que apresenta a melhor relação eficiência e emissões de poluente comparativamente às outras tecnologias de geração de energia. Os ganhos e vantagens deste tipo de célula se dá pela sua alta eficiência, estabilidade a longo prazo, flexibilidade de combustível, baixas emissões, além de as reações nos eletrodos serem muito rápidas devido a alta temperatura. Contudo um dos principais fatores que inibem a comercialização em grande escala deste dispositivo ainda é o elevado custo da tecnologia empregada na sua confecção [6].

Dentro do ramo de CCOS os materiais a base de céria têm sido considerado como elemento promissor para aplicações nesse tipo de célula, visto que podem apresentar condutividade iônica e eletrônica (condutor misto) em altas temperaturas (maiores que 500°C). Outro fato a se destacar está relacionado à temperatura de funcionamento de uma CCOS. Com o uso da céria em seus componentes pode-se reduzir a temperatura de uso da célula como um todo (dos atuais 1000°C) o que pode gerar vários benefícios, desde a escolha de uma maior gama de materiais para sua confecção, além da diminuição no consumo energético durante seu funcionamento [7].

Segundo Reginaldo Ferreira [8], em altas temperaturas o dióxido de cério puro é um mau condutor iônico ($\alpha_{700^{\circ}\text{C}} = 1,9 \times 10^5 \text{ S/cm}$), contudo ocorre um aumento significativo desse valor com a substituição estrutural (em sua rede cristalina) do íon Ce por outro íon metálico de menor valência. Íons de menor valência geram vacâncias de oxigênio cuja mobilidade aumenta a condutividade iônica dos compostos à base de céria. Logo, o tipo de dopante exerce influência direta nas propriedades elétricas da céria dopada. Os principais íons metálicos utilizados como dopante na rede do óxido de cério segundo a literatura são os íons: La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Ho, Tm, Yb e Ca, sendo a grande maioria destes pertencentes a família dos lantanídeos.

Eduardo Souza [9] cita em sua tese que as características morfológicas e microestruturais dos pós assim como os parâmetros de tempo e temperatura nos tratamentos térmicos envolvidos na obtenção destes (pós) constituem fatores importantes na determinação das propriedades químicas, físicas e elétricas da céria dopada. É possível observar ainda a dependência direta que existe entre as características da microestrutura final e as propriedades elétricas dos sólidos condutores iônicos. Assim sendo, o método de confecção dos pós se torna um fator importante na pesquisa, pois a obtenção de pós com cristalitos nanométricos e com aglomerados bem distribuídos favorecem o processo de sinterização diminuindo a temperatura de densificação do material final.

Com relação à confecção dos pós, observa-se na literatura atualmente, a obtenção de pós nanométricos de óxido de cério por diversas técnicas, tais como: co-precipitação [10], sol-gel [11] e síntese por combustão [12]. O método de síntese por combustão se torna uma técnica promissora visto que possibilita a obtenção rápida de pós (em poucos minutos) com partículas em escala nanométrica, bem dispersa e de elevada homogeneidade. Estudos no ramo de síntese por combustão relataram a utilização de combustíveis bem específicos tais como ureia e glicina, ou uma mistura dos dois [13].

Portanto, o objetivo desta pesquisa consiste em estudar a influência, da adição de dopantes a base de lantânio e/ou cálcio na rede da céria, nas características morfológicas e elétricas desta. Substituindo o lantânio (íon lantanídeo frequentemente empregado) pelo cálcio. Visando assim reduzir o custo final da matéria prima utilizada na fabricação de cerâmicas de uso em células combustível de óxido sólido.

2. Objetivos

O principal objetivo desta pesquisa consiste na síntese e caracterização de pós de Cério dopado com cálcio e lantânio ($\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$) com estrutura do tipo fluorita, via síntese por combustão visando sua aplicação em células combustível de óxido sólido (CCOS). As metas específicas para obtenção e processamento dos materiais foram:

- Obtenção dos óxidos, $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{1,9}$, utilizando 10% de dopante (lantânio ou cálcio) pelo método de síntese por combustão variando a proporção de combustível (sacarose).
- Analisar o efeito da adição do excesso de combustível utilizado na síntese por combustão assim como as características morfológicas e elétricas geradas pela troca do tipo de dopante inserido na rede da céria.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Células a Combustível

A célula a combustível nada mais é que um transdutor eletroquímico, de operação contínua, que converte energia química em elétrica. O princípio de funcionamento se resume em combinar um átomo de oxigênio a dois átomos de hidrogênio produzindo água, energia elétrica e térmica. Sua operação se dá sob elevada eficiência energética sem perdas de energia na conversão como visto, por exemplo, nos motores a combustão via combustível fóssil que convertem primeiramente em energia térmica para posterior conversão em elétrica, restrições estas vistas no ciclo de Carnot.

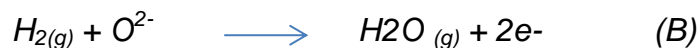
A composição básica de uma célula a combustível unitária se baseia em três componentes básicos: um eletrólito denso em contato direto a dois eletrodos porosos, ânodo e cátodo. O eletrólito é impermeável, tendo elevada densidade, aos gases que são difundidos nesses eletrodos, impedindo que eles se misturem. Nas células a combustível, o gás combustível é continuamente alimentado no ânodo enquanto o oxigênio, do ar, é alimentado no cátodo [14].

As reações eletroquímicas envolvidas no processo de geração de energia de uma célula são representadas nas reações A, B e C, logo abaixo.

No cátodo o oxigênio é reduzido a íons O^{2-} , segundo a reação:



No ânodo vemos que o combustível é oxidado liberando elétrons conforme a reação:



Já a reação global pode ser escrita da seguinte forma:



Vale ressaltar que as reações acima citadas (A, B e C) são observadas nas células, independentemente dos combustíveis (hidrogênio, hidrocarbonetos, etanol e metanol) e oxidantes (O_2 ou ar) utilizados.

Na Figura 3.1 é apresentado o princípio básico de funcionamento e operação de uma célula a combustível, assim como seus componentes básicos.

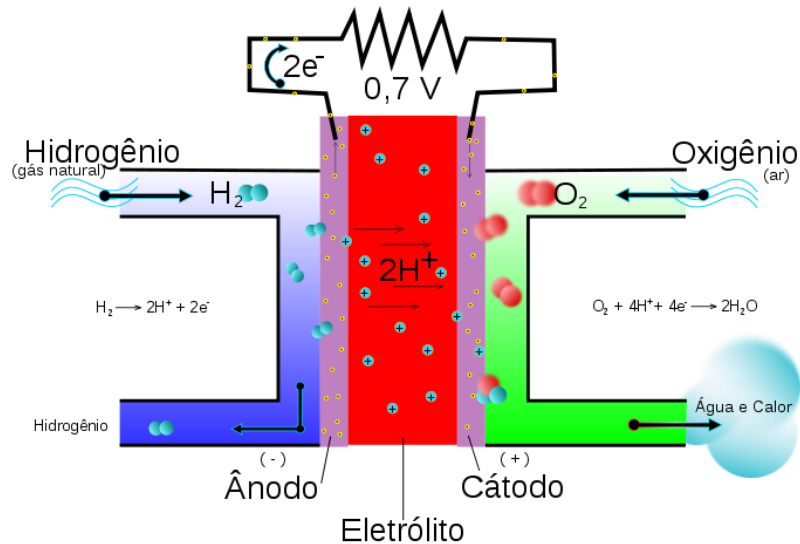


Figura 3.1: Desenho esquemático do funcionamento de uma célula a combustível unitária [15].

3.1.1 Histórico

O princípio da técnica das células a combustível surgiu acidentalmente em 1839, por Sir William Grove (1811-1896), quando realizava a eletrólise da água com eletrodos de platina. Designando o aparelho descoberto como sendo uma bateria gasosa. Entretanto somente em 1880 que se têm registros da primeira patente neste campo (célula a combustível de H₂/O₂ (ar)). Nos anos seguintes os experimentos nesse campo se desenvolveram e foram aperfeiçoados. Em 1893, Friedrich Wilhelm Ostwald, determinou empiricamente a relação entre os principais componentes da célula a combustível, indo desde: os eletrodos (ânodo e cátodo) e eletrólito, até os reagentes envolvidos como agentes oxidantes e redutores, ânions e cátions que participavam das reações eletroquímicas da célula. Ainda no século XIX o alemão Ludwig Mond em parceria com o britânico Carl Langer desenvolveu os primeiros eletrólitos sólidos baseados em óxido de zircônio, a fim de controlar problemas como vazamentos e inundação de eletrólitos líquidos [16].

Contudo, a nível mundial e industrial, esse campo de pesquisa de geração elétrica via célula a combustível não teve grande destaque até meados do século XX. No entanto, em 1958, quando Francis Thomas Bacon desenvolveu um sistema de CCOS a hidróxido de potássio (KOH) atraiu a atenção de uma empresa do ramo de energia que o adaptou para o programa Apollo da NASA, propiciando assim, grandes avanços em pesquisas nesse ramo de geração de energia. No Brasil, os estudos e pesquisas em células a combustível somente se iniciaram na década de 70. Contudo somente em 2001 uma unidade de geração estacionária foi instalada no estado do Paraná. Em 2009, foi construído o primeiro ônibus movido por uma célula a combustível no estado de São Paulo, sendo ainda instalado o primeiro posto de abastecimento de hidrogênio para seu pleno funcionamento [17].

Portanto, as pesquisas nesse campo são recentes aqui no Brasil, tendo pouco mais de 40 anos. Além de novo é pouco difundido pela mídia, mesmo sendo um método muito eficiente e limpo de geração de energia elétrica, tendo baixa emissão de gases de efeito estufa como o CO₂.

3.1.2 Tipos de células a combustível

As células a combustível (C.C) são normalmente classificadas segundo o tipo de eletrólito utilizado em sua confecção, visto que este determina a temperatura de funcionamento assim como a configuração da pilha. Recentemente pode-se destacar seis principais tipos células a combustível segundo seu tipo de eletrólito, separando-as segundo seu gradiente térmico de operação, tendo dispositivos de baixa e alta temperatura. As células a combustível de baixa temperatura são aquelas que trabalham em temperaturas inferiores a 250°C, se dividindo em quatro tipos: C.C de Metanol Direto, C.C de Eletrólito de Membrana Polimérica, C.C Alcalina e C.C de Ácido Fosfórico. Já as células que trabalham em altas temperaturas, com gradiente térmico de 500 a 1000°C, se dividem em 2 tipos: C.C de Carbonato Fundido e C.C Óxido Sólido (CCOS) [18].

A Figura 3.2 apresenta uma relação dos tipos de células a combustível, assim como suas temperaturas de operação e gases envolvidos nas reações eletroquímicas.

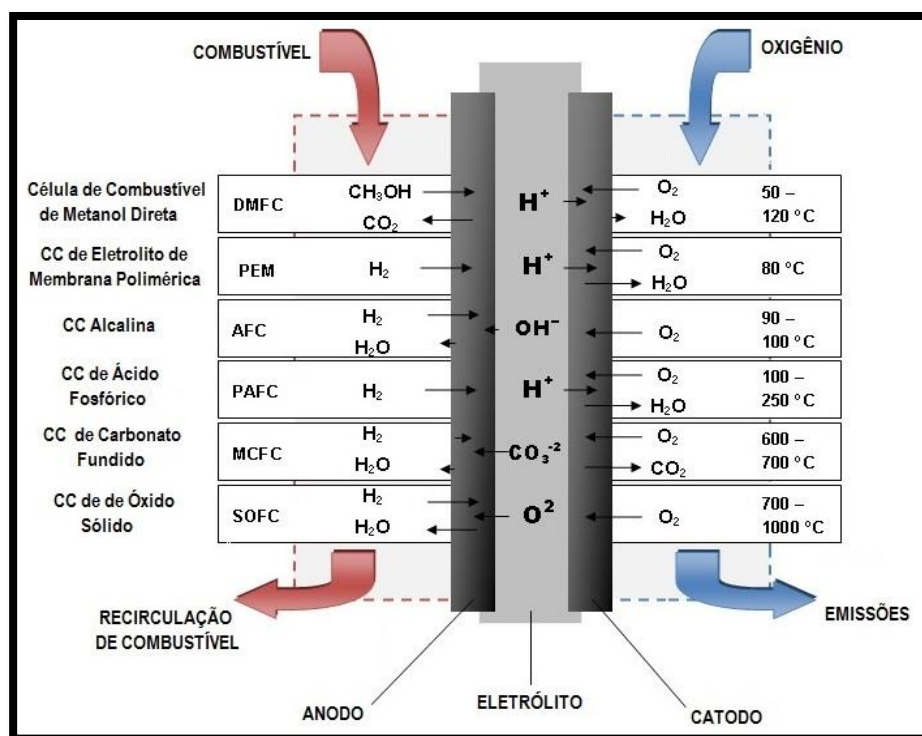


Figura 3.2: Desenho esquemático dos principais tipos de células a combustível utilizadas, com seus respectivos oxidantes, redutores e produtos de reações, assim como a temperatura de trabalho de cada uma delas [19].

Por meio da figura 3.2 é possível observar os diferentes tipos de células a combustível utilizada atualmente, assim como o combustível empregado em seu funcionamento, além do tipo de íon difundido pelo eletrólito, dos produtos de reação eletroquímica e da faixa térmica de uso da célula em questão [19].

3.2 Células a combustível de óxido sólido (CCOS)

A CCOS, como descrito anteriormente, faz parte de um grupo específico de células que trabalham em altas temperaturas com gradiente térmico de 500 a 1000°C, *MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell (Célula a combustível de carbonato fundido)* e *CCOS - Solid Oxide Fuel Cell*.

Esse tipo de célula (CCOS) são dispositivos que apresentam a melhor relação eficiência e emissões de poluente comparativamente às outras tecnologias de geração de energia elétrica, conforme se observa na figura 3.3. Contudo um dos principais fatores que inibem a comercialização em grande escala destes dispositivos ainda é o elevado custo da tecnologia empregada em sua confecção. A figura 3.3 apresenta uma relação de eficiência e emissão da CCOS com outros tipos de geração distribuída [20].

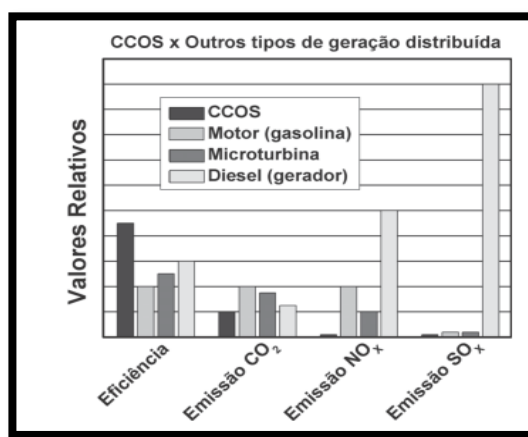


Figura 3.3: Gráfico de CCOS x Outros tipos de geração distribuída [20].

Esse tipo de célula a combustível é um dispositivo de conversão eletroquímica que produz eletricidade diretamente da oxidação de um combustível. Sendo o tipo de célula definido pelo uso de um material de óxido sólido como eletrólito, de forma a conduzir os íons negativos de oxigênio do cátodo para o ânodo. Os ganhos e vantagens deste tipo de célula se da pela sua alta eficiência, estabilidade a longo prazo (devido ao óxido sólido), flexibilidade de combustível, baixas emissões, além de as reações nos elétrodos serem muito rápidas. Com a utilização da cogeração nesse tipo de célula e possível atingir uma eficiência acima de 80%, na figura 3.4 é possível observar uma representação do funcionamento de uma célula a combustível acoplado a um sistema de cogeração[4].

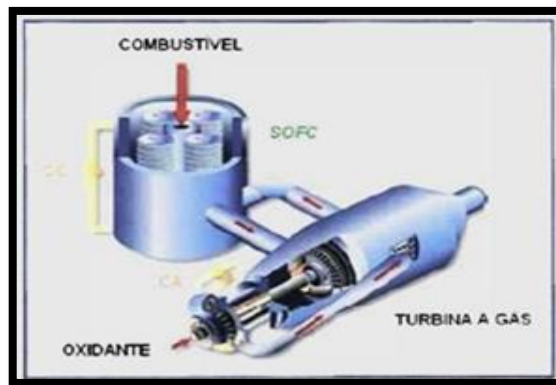


Figura 3.4: cogeração de uma CCOS com uma turbina a Gás [21].

O funcionamento de uma CCOS, tendo como combustível o hidrogênio (H_2) e ar (O_2) podem ser visto na figura 3.5 onde dois eletrodos sólidos porosos, permeados pelos gases que conduzem os elétrons, catalisam as reações químicas sendo estes separados por um eletrólito cerâmico denso e condutor de íons O^{2-} .

Pesquisas recentes na área de geração de energia buscam novos materiais constituintes desse tipo de células que apresentem alta atividade catalítica assim como alta condutividade elétrica e iônica a temperaturas inferiores das atuais, ou seja, temperaturas menores que $1000^\circ C$, [22].

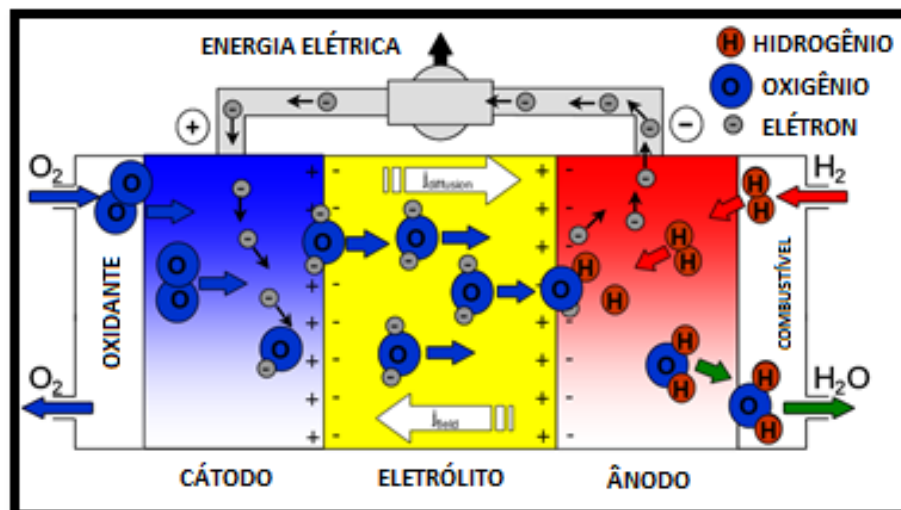


Figura 3.5: Descrição do funcionamento de numa CCOS [23]

3.3 Materiais cerâmicos mais utilizados em uma CCOS.

Como já discutido, as células a combustível são dispositivos que se assemelham a um transdutor eletroquímico, que converte energia química em elétrica. Os componentes básicos de uma célula a combustível unitária se resumem em três componentes principais: ânodo, eletrólito e cátodo, já em uma pilha a combustível temos além deles os interconectores que provem a ligação entre as várias células, assim como um selante para manter o conjunto lacrado [24].

Em relação a uma CCOS os materiais cerâmicos nela contido só se tornam ativos eletricamente e ionicamente quando atingem temperaturas muito altas, que variam entre 500 e 1000°C, destacando que esses três principais componente são cerâmicas, possuindo uma dimensão de alguns milímetros de espessura quando em operação. A seguir são destacados as principais características de cada um dos principais componentes cerâmicos de uma CCOS assim como os materiais mais utilizados em sua confecção.

O cátodo, eletrodo de ar, consiste de uma fina camada cerâmica porosa onde acontece a redução do oxigênio. Nesse eletrodo os íons de hidrogênio podem se difundir através do eletrólito denso e sólido em direção ao cátodo onde as reduções do oxigênio em seu respectivo íon (O^{2-}) ocorrem, conforme se observa na figura 3.6. O comportamento dos materiais que constituem esse eletrodo é diretamente dependente da: temperatura, formato dos grãos, microestrutura assim como o processo de deposição. Deve possuir uma estrutura porosa que capaz de viabilizar uma rápida transferência de massa dos reagentes como para os gases [25].

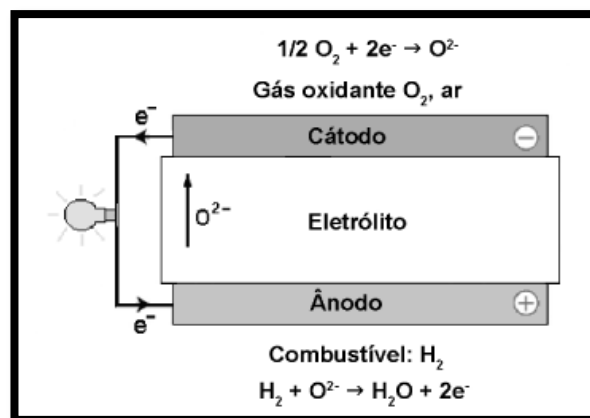


Figura 3.6: Desenho esquemático do princípio de funcionamento físico e químico de um cátodo [26].

Após a análise do funcionamento de um cátodo em uma CCOS pode-se ver na tabela 3.3 os principais materiais usados na confecção desse tipo de eletrodo em uma CCOS, assim como sua formula química representativa. E de se destacar o grande uso de materiais a base de íons lantanídeos em sua estrutura.

Tabela 3.1: Principais materiais utilizados como cátodo em uma CCOS [26].

Materiais baseados no lantânio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no estrôncio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no gadolínio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no ítrio	Fórmula química representativa
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0,2$)	SSC	$\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0,5$)	GSC	$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x \sim 0,2$)	YSCF	$\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0,7 / x \sim 0,3 - 0,8$)
LSF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x \sim 0,2$)	NSC	$\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0,8$)	GSM	$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0,3 - 0,6$)	YCCF	$\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ ($x = 0,2 / y \sim 0,1 - 0,7$)
LSCF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x \sim 0,4 / y \sim 0,2$)	BSCCu	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$			YBCu	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Com relação ao ânodo, eletrodo entre a interface do combustível e eletrólito, sua principal função está na condução dos elétrons produzidos na célula. Essa função pode ser suprida ao fornecer sítios capazes de realizar as reações eletroquímicas de oxidação catalítica do gás combustível com os íons gerados (O^{2-}) no cátodo. A condução dos elétrons gerados na célula ocorre no sitio de reação na interface ânodo/eletrólito que vão para os interconectores da célula a combustível. O principio de funcionamento pode ser demonstrado na figura 3.7 [27].

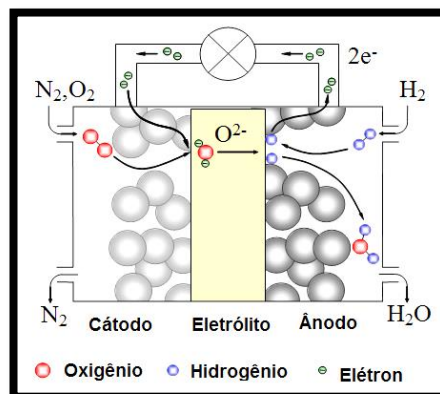


Figura 3.7: Princípio de funcionamento físico e químico de um ânodo [28].

Já com relação aos principais materiais usados para confecção de um ânodo de uma CCOS, os principais materiais reportados na literatura são descritos na tabela 3.4 assim como sua formula representativa:

Tabela 3.2: Principais materiais utilizados como ânodo em uma CCOS [26].

Materiais à base de níquel	Fórmulas químicas representativas	Materiais à base de cobre	Materiais à base de lantânio	Outros tipos de materiais
NiO/YSZ	YSZ $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ (x~0,08-0,1)	CuO ₂ /CeO ₂ /YSZ	La _{1-x} Sr _x CrO ₃	CeO ₂ /GDC
NiO/SSZ	SSZ $(ZrO_2)_x(Se_2O_3)_{1-x}$ (x~0,8)	CuO ₂ /YSZ	La _{1-x} Sr _x Cr _{1-y} M [*] _y O ₃	TiO ₂ /YSZ
NiO/GDC	GDC $Ce_xGd_{1-x}O_y$ (x~0,8/ y~1,8)	CuO ₂ /CeO ₂ /SDC		
NiO/SDC	SDC $Ce_xSm_{1-x}O_y$ (x~0,8/ y~1,9)			
NiO/YDC	YDC $Ce_xY_{1-x}O_y$ (x~0,8/ y~1,96)			

M* = Mn, Fe, Co, Ni.

Por fim, o eletrólito numa CCOS tem por função a condução dos íons oxigênicos, ou seja, a migração destes do cátodo para o ânodo, reagindo esses íons com o combustível ali presente proporcionando assim uma diferença de potencial elétrico na célula, sendo que a corrente elétrica flui do ânodo para o cátodo. Os eletrólitos sólidos têm se tornado mais atraente que os líquidos visto que pode ter: maior vida útil, operação em largas faixas de temperaturas, alta estabilidade química e física além da possibilidade de modulação de suas propriedades através de seu processamento. Portanto as altas temperaturas de operação nesse tipo de célula favorecem a cinética das reações eletroquímicas envolvidas permitindo a reforma do combustível no interior da pilha. As CCOS também apresentam a vantagem de não utilizarem um meio corrosivo, característico dos eletrólitos líquidos, gerando assim uma maior facilidade de manuseio quando comparada as de eletrólito fundido como as MCFC, que podem apresentar alguns problemas de vazamento [29]. Com relação aos principais materiais usados para confecção de um eletrólito de uma CCOS, podemos observar na tabela abaixo os principais materiais utilizados assim como sua formula representativa.

Tabela 3.3: Principais materiais utilizados como eletrólito em uma CCOS [26].

Materiais baseados no zircônio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no cério	Fórmula química representativa	Materiais baseados no lantânio	Fórmula química representativa
YSZ	$(ZrO_2)_{2/1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x \sim 0,08 - 0,1$)	GDC	$Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$	LSGM	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y}O_3$ ($x \sim 0,9 / y \sim 0,8$)
SSZ	$(ZrO_2)_x(Sc_2O_3)_{1-x}$ ($x \sim 0,8$)	SDC	$Ce_xSm_{1-x}O_y$ ($x \sim 0,8 / y \sim 1,9$)	LSGMC	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Co_zO_3$ ($x \sim 0,8 / y \sim 0,8 / z \sim 0,085$)
CaSZ	$Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$	YDC	$Ce_xY_{1-x}O_y$ ($x \sim 0,8 / y \sim 1,96$)	LSGMF	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Fe_zO_3$ ($x \sim 0,8 / y \sim 0,5 / z \sim 0,4$)
		CDC	$Ce_xCa_{1-x}O_y$ ($x \sim 0,9 / y \sim 1,8$)	LSGMCF	$La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,32}Mg_{0,08}Co_{0,2}Fe_{0,4}O_3$

3.3.1 Características microestruturais e elétricas dos componentes cerâmicos de uma CCOS.

As características microestrutural dos pós constituem fatores importantes na determinação das propriedades elétricas da céria dopada. Essas propriedades ocorrem, devido a uma diferença da resistência à passagem dos íons no grão e em relação ao contorno de grão (CG). Na região intergranular os fatores responsáveis pela alta resistência elétrica ali presentes estão relacionadas as impureza nessa região com a possibilidade de formação de uma nova fase, assim como o tamanho médio de grão (resistência intragranular) e o efeito das cargas espaciais criadas ali [30]. Assim a seguir serão abordadas as principais características microestruturais e elétricas de cada um dos três principais componentes de uma célula a combustível de óxido sólido: ânodo, cátodo e eletrólito.

Começando pelos eletrodos, observa-se que para o ânodo permanecer estável durante seu funcionamento este deve possuir:

- Alta condutividade elétrica;
- Alta atividade catalítica;
- Compatibilidade química com o eletrólito;
- Estabilidade em atmosfera redutora;
- Ser fino para evitar perdas por transferência de massa;
- Porosidade desejada de 20 a 40%

- Coeficiente de expansão térmica compatível com os componentes da célula.

Um fato importante de se destacar que dentre os materiais atualmente estudado hoje em dia, com princípio de uso em ânodo de CCOS, o composto NiO/YSZ tem sido o mais utilizado por apresentar resultados mais satisfatórios. Na figura 3.8 pode-se observar um esquema representativo desse tipo de eletrodo a base deste composto. Nessa estrutura os fatores responsável pela microestrutura do ânodo incluem o tamanho das partículas de Níquel (Ni) assim como o da matriz de YSZ. O Ni nesse caso atua como excelente catalisador das reações eletrolíticas assim como condutor elétrico dentro do ânodo [31].

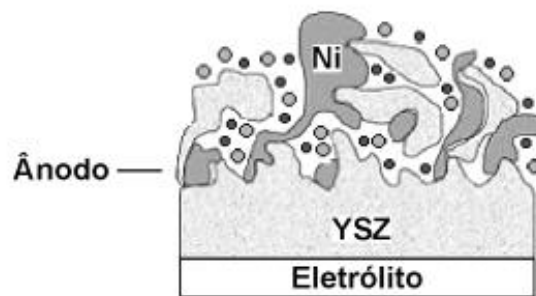


Figura 3.8: Representação de um ânodo a base de NiO/YSZ [26].

No caso do cátodo para que esse eletrodo possa ter um bom desempenho e êxito em sua operação é necessário se ter atenção em certas características e propriedades tal como:

- Alta condutividade elétrica;
- Alta condutividade iônica;
- Compatibilidade química com o eletrólito;
- Estabilidade: química e estrutural em atmosfera oxidante;
- Coeficiente de expansão térmica compatível com os componentes da célula.
- Compatibilidade química e física com o eletrólito;
- Porosidade suficiente para o transporte do oxigênio;

Vale destacar que a fim de satisfazer estas necessidades os eletrodos atuais são feitos em material cerâmico, geralmente com estrutura do tipo perovskita e com íons lantanídeos em sua composição. O interesse desses materiais em sua confecção como eletrodos está em suas propriedades eletrônicas e catalíticas [8].

Por fim o eletrólito é o componente que divide os dois eletrodos cerâmicos (ânodo e cátodo) em uma célula a combustível de óxido sólido. Como descrito anteriormente, o eletrólito é o responsável pela condução iônica do íon oxigênio do cátodo para o ânodo, reagindo assim com o gás combustível e gerando uma diferença de potencial elétrica entre os eletrodos. As características básicas e suas propriedades se resumem em:

- Alta condutividade iônica;
- Alta resistência elétrica;
- Coeficiente de expansão térmica compatível com os componentes da célula.
- Estabilidade: química e estrutural tanto em atmosfera oxidante como em redutora;
- Impermeabilidade gasosa;

Estudos recentes nesse campo tem demonstrado que os melhores resultados para uso como eletrólito em CCOS têm sido a YSZ. Isso ocorre devido a sua boa estabilidade química em relação aos eletrodos. A ítria (Y) contribui com a estabilização cúbica da zircônia assim como na formação de vacâncias de oxigênio (alta condutividade iônica) [32].

3.4 Ânodos a base de céria.

Como descrito no tópico anterior, o ânodo, eletrodo entre a interface do combustível e do eletrólito, tem como principal função a condução dos elétrons produzidos na célula. Sendo assim ele tem a função de fornecer sítios para reações catalíticas de oxidação do gás combustível com os íons gerados (O^{2-}) no cátodo. Permitindo a difusão do combustível para os sítios reativos da interface

eletrodo/eletrólito. A condução dos elétrons gerados na célula ocorre no sítio de reação na interface ânodo/eletrólito que vão para os interconectores da célula a combustível. [58]

O material mais aplicado como ânodo em um CCOS, até 2008, era um compósito envolvendo Ni-YSZ (Níquel - Zircônia e ítria estabilizada), sendo um dos grandes fatores para seu uso o baixo custo. Esse material tem a função de minimizar efeitos como a diferença dos coeficientes de expansão térmica além de fornecer uma boa condução para os íons de oxigênio estendendo a região de contorno da fase tripla.

Nesse compósito o níquel tinha como função fornecer o suporte mecânico para o ânodo, assim como a condutividade eletrônica e atividade catalítica, já a YSZ (zircônia e a ítria estabilizada) atua como meio para condução do níquel. Contudo se observou algumas desvantagens na utilização desse tipo de material a base de Ni-YSZ, tais como a baixa tolerância ao enxofre, deposição de carbono no uso de hidrocarbonetos como combustível, baixa estabilidade de oxirredução e ainda a aglomeração de partículas de níquel [34].

A partir de 2008, houve uma evolução no uso de materiais para uso em ânodo em células a combustível de óxido sólido (CCOS). Os ganhos no desempenho geral desse tipo de eletrodo a 800°C em atmosfera redutora são visíveis (Fig. 3.9) e um fato importante a se destacar é a introdução da céria dopada (com íons lantanídeos) ou não (CeO_2) como material para uso nesse compósito. Uma gama de outros materiais que usualmente vem sendo aplicado como ânodo podem ser citados, entre eles estão incluídos os materiais baseados em perovskitas tais como LaCrO_3 que apresenta boa atividade catalítica assim como tolerância ao enxofre. [35].

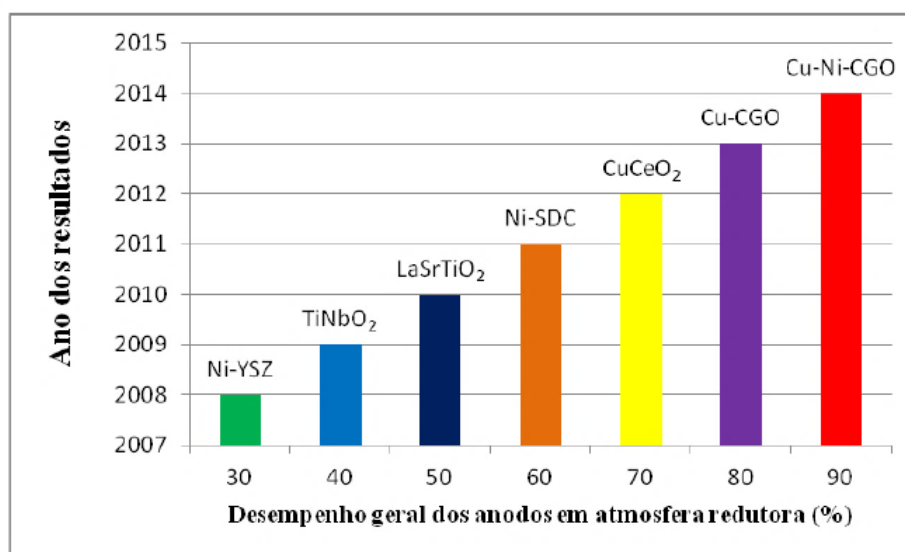


Figura 3.9: Desempenho dos ânodos ao longo dos últimos anos a 800°C em atmosfera redutora [35].

3.5 Óxido de Cério.

O óxido de cério ou céria é um óxido do metal terra rara, é um pó amarelo pálido a branco com formula química CeO₂. O cério dentre os elementos conhecidos como lantanídeos ou terras raras é o membro mais abundante, tendo a característica química de ter dois estados de valência (Ce³⁺ e Ce⁴⁺) tornando-o um material interessante capaz de ser aplicado em vários campos tecnológicos. Apesar disso o dióxido de cério, CeO₂ é a forma mais estável em atmosfera ambiente. A estrutura fluorita do óxido de cério é bastante tolerante a dissolução de íons de menor valência, suportando elevadas concentrações de dopantes, chegando a 40% em alguns casos [36]. Na tabela abaixo vemos algumas propriedades físicas do óxido de cério.

Tabela 3.4: propriedades físicas do óxido de cério [37]

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

A estrutura cristalina do óxido de cério é cubica do tipo fluorita. Esta estrutura tem a formula base AX_2 . As quantidades de cada átomo são diferentes assim como os números de coordenação. Nessa rede, os cátions são maiores de que os ânions. Nessa estrutura o íon cério está coordenado com oito ânions oxigênio nos vértices de um tetraedro e cada ânion coordena-se a quatro cátions Ce^{4+} nos vértices do tetraedro [38]. A sua estrutura cristalina dele pode ser vista na figura 3.5.

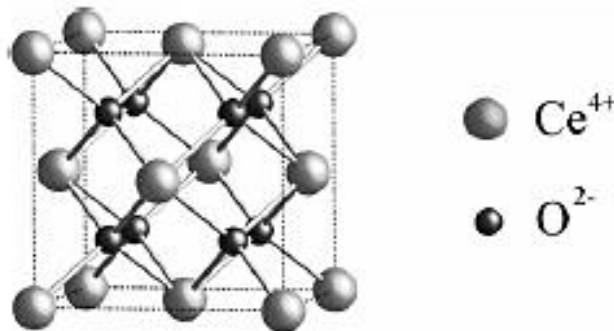


Figura 3.10: Estrutura cristalina tipo fluorita [8].

Em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita as alterações no parâmetro de rede com a dopagem têm sido estudadas tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. O grande interesse atual nesse tipo de estrutura está no fato da possibilidade da imensa diversidade de compostos que podem ser sintetizados através de diferentes composições químicas assim como das transições de fases que ocorrem em função da temperatura [39].

O óxido de cério (CeO_2) vem sendo investigado ultimamente com material de uso nos mais diversos componentes em células a combustível de óxido sólido (CCOS). A causa disso está relacionada à temperatura de uso desta, que seria reduzida dos atuais $1000^{\circ}C$, o que geraria vários ganhos, desde a escolha de uma maior gama de materiais para eletrodos e interconectores da célula, além é claro da diminuição com gastos energéticos em seu funcionamento. Como descritos anteriormente os defeitos são responsáveis por diversas propriedades dos materiais cerâmicos tais como: condutividade elétrica e iônica (propriedades de interesse na pesquisa) como também propriedades ópticas, físicas e químicas [40].

Em altas temperaturas o dióxido de cério puro é um mau condutor iônico ($\alpha_{700^{\circ}\text{C}} = 1,9 \times 10^5 \text{ S/cm}$), contudo temos um aumento significativo desse valor com a substituição estrutural (em sua rede cristalina) do íon Ce por outro íon metálico de menor valência (característica está importante para uso em células a combustível). Na literatura os dopantes mais empregados nesses casos são os íons lantanídeos ou alcalinos terrosos. Um metal que pode ser usado como dopante, que pertence à família dos lantanídeos é o óxido de lantânio, que possui uma valência de +3 e seu raio iônico é 0,1061 nm bem semelhante ao do óxido de cério 0,1034 nm, já em relação aos alcalinos terrosos podemos destacar o íon cálcio que possui uma valência de +2 e seu raio iônico é 0,099 nm, também semelhante ao da céria [41].

3.5.1 Condutividade elétrica e iônica da Céria.

Os materiais a base de céria dopada têm sido considerados como materiais promissores para aplicações em CCOS, visto que podem apresentar boa condutividade iônica e eletrônica em altas temperaturas. O óxido de cério pode ser classificado como um condutor misto, sendo suas propriedades elétricas dependentes diretamente da temperatura, da pressão parcial de oxigênio, da concentração de dopantes nele inserido e do teor de impurezas. Já a condutividade iônica ocorre devido à mobilidade das vacâncias de oxigênio, em temperaturas suficientemente elevadas [42].

A condutividade iônica em materiais a base de céria ocorre devido a mobilidade das vacâncias de oxigênio. Em altas temperaturas o ânion O^{2-} move-se para o sítio vacante próximo deixando vacante o qual estava. Contudo vale ressaltar que a condutividade eletrônica da céria pura é sempre maior que a iônica, entretanto essa realidade é alterada no caso da céria com aditivos, visto que com o aumento significativo de concentrações de vacâncias, a condutividade iônica supera a eletrônica em atmosfera ambiente [43].

Por meio da notação de Kroger-Vink é possível se ter uma noção da condutividade iônica do material estudado. De uma maneira simplificada essa notação se baseia por essa configuração, vista na figura 3.11 [40].

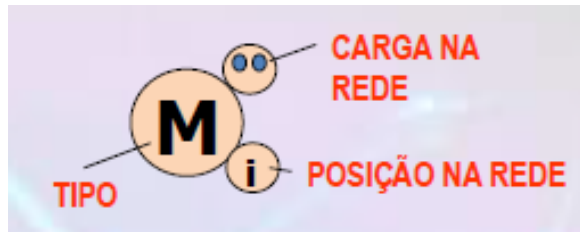
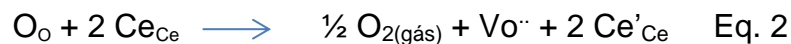


Figura 3.11: Representação do modelo para a notação KROGER-VINK [40].

Onde o tipo pode ser representado por M (Cátion), X (Ânion) e V (Vacância). Por outro lado a posição pode ser M (Cátion), X (Ânion) e I (Intersticial) e a carga na rede pode ser representada por X (Neutra), / (Negativa) e * (Positiva). Cargas livres – elétrons e buracos – são representadas por e^- e h^\bullet .

Nas equações 1 e 2 segue um exemplo típico da condução iônica, através da reação de oxirredução do óxido de cério dopado com um íon metálico (M^{+3}). Quando ocorre a redução do CeO_2 para CeO_{2-x} são criados defeitos na rede cristalina na forma de Ce^{+3} que na notação Kroger-Vink é descrita como Ce'_{Ce} , isto é, se tem uma carga efetiva negativa comparado com um íon normal da rede [44].

O processo de redução pode ser descrito da seguinte maneira:



O interessante é que as vacâncias de oxigênio $V_O^{\bullet\bullet}$ podem ser introduzidas na rede do óxido de cério através da dopagem com íons metálicos de menor valência que a do cério (4+) tal como o La^{3+} ou Ca^{+2} , fazendo assim que neste caso a céria (CeO_2) passe a ser condutor de íons oxigênio. A dopagem propicia a formação de defeitos assim como vacâncias de oxigênio na rede cristalina do óxido de cério. Mais um aspecto importante de se destacar é que essa equação descrita acima (Eq. 01 e 02) somente é válida para reações em baixa pressão de oxigênio (aspecto este característico de um ânodo de uma CCOS) [40].

Ainda nesse contexto podemos demonstrar através de equação Eq.3 a relação existente entre a condutividade iônica e a temperatura assim como a concentração de vacâncias.

$$\sigma_i = \frac{\sigma_{oi}}{T} \exp\left(-\frac{E_{j0}}{kT}\right) \quad \text{Eq.3}$$

Segundo a equação 3 o termo σ_{oi} é um fator pré exponencial relacionado a concentração de vacâncias, E_{j0} é a energia de ativação necessária para o salto do íon oxigênio (O^{2-}), k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin. Esta equação é válida para vacâncias livres e aleatoriamente distribuídas na solução sólida. Por meio da figura 3.12 se observa o mecanismo de difusão na interface eletrodo/eletrólito, demonstrando a interferência dos poros nesse processo assim como a direção do íon oxigênio indo do cátodo para o ânodo.

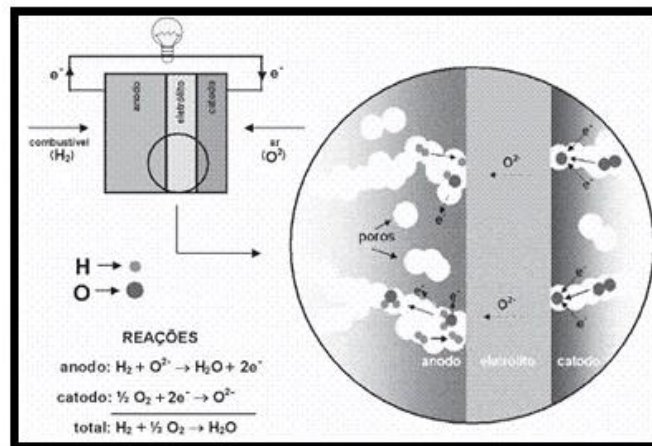


Figura 3.12: Descrição do transporte dos íons de Oxigênio numa CCOS [45]

Já a condutividade eletrônica no óxido de cério pode ser do tipo p (σ_{ep}), quando usado em altas pressões parciais de oxigênio, ou do tipo n (σ_{en}), quando usado em baixas pressões parciais de pO_2 . A condutividade do tipo n se deve a mobilidade térmica ativada do polaron (sistema formado pelo acoplamento do elétron com um íon da rede e que causa nesta uma deformação, quando um elétron é introduzido na banda de condução), provocada por sua carga efetiva negativa, como se pode observar na figura 3.13 [44].

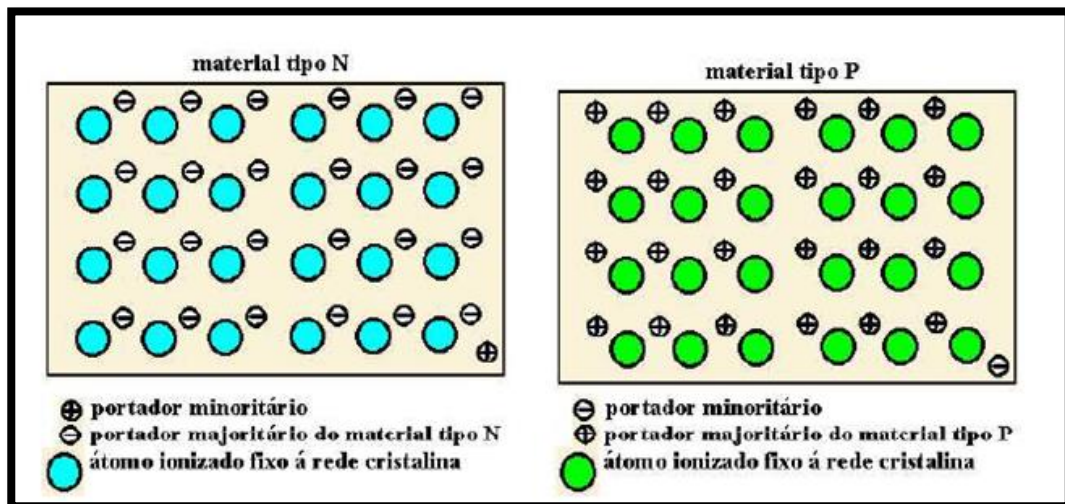


Figura 3.13: Demonstração esquemática de um material com condutividade eletrônica do tipo N e P [45].

Por meio da equação 4 se observa que a variação da condutividade eletrônica se dá em função da temperatura assim como da pressão parcial de oxigênio.

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

Os termos da equação se resumem aos seguintes: σ_{oi} que é um fator pré exponencial, o E_{i0} que é a energia de ativação necessária para a movimentação do polaron, k como sendo a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin. O expoente $-1/4$ é válido para soluções sólidas nos quais a principal mecanismo de formação de vacância e por dopagem. Já a condutividade do tipo p ocorre devido a introdução de impurezas na rede do óxido de cério, sendo estas de menor valência que a céria [45].

Por fim, por meio da análise das equações citadas se observa que a condutividade total se resume nas contribuições eletrônicas do tipo n (σ_{en}) e p (σ_{ep}) somada à iônica (σ_i), lembrando que a variação da condutividade eletrônica é influenciada diretamente pela pressão parcial de oxigênio.

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma'_{en} P_{O_2}^{-1/4} + \sigma'_{ep} P_{O_2}^{1/4} \quad \text{Eq. 5}$$

Por meio da equação 5 pode-se inferir que dependendo da temperatura, da pressão parcial de oxigênio e do teor de dopante um tipo de condutividade (iônica ou eletrônica) pode prevalecer sobre as demais. No caso da céria dopada, por exemplo, a condutividade é predominantemente iônica em atmosfera ambiente [46].

3.5.2 Os efeitos da microestrutura na condutividade da Céria.

As características morfológicas e microestrutural dos pós assim como os parâmetros de tempo e temperatura de sinterização, constituem fatores importantes na determinação das propriedades elétricas da céria dopada. Essas características ocorrem, pois a resistência à passagem dos íons no grão é diferente da que ocorre no contorno de grão (CG). Nos eletrólitos a base de céria o bloqueio a passagem dos portadores de cargas ocorre na região intergranular sendo maior que o bloqueio transgranular. Uma explicação para isto está no nível de impureza nas regiões do contorno de grão, assim como o tamanho médio de grão e o efeito das cargas espaciais criadas ali, são os fatores responsáveis pela alta resistência elétrica do CG [47].

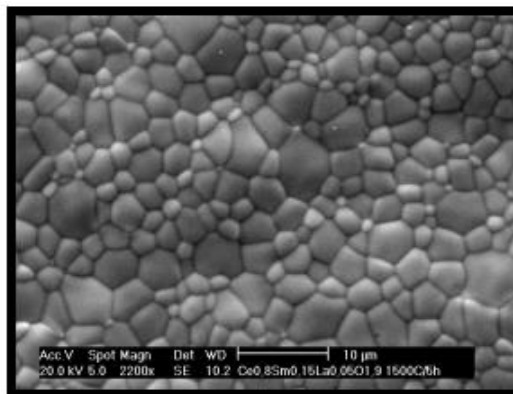


Figura 3.14: Micrografia de uma amostra de céria dopada, apresentando o grão e o contorno de grão [48].

As características microestruturais que exercem maior influência na condutividade iônica das cerâmicas em geral são: a porosidade, a segregação de impurezas nas regiões intergranulares, o tamanho dos grãos e a formação de cargas espaciais na região de CG.

Em uma célula a combustível, a porosidade pode reduzir a área da secção transversal disponível para a passagem dos íons, gerando assim uma aumento da

distância percorrida pelos portadores de cargas das amostras. Além disso, uma elevada porosidade contribui para o aumento da resistência total das amostras [49].

Já a resistência no contorno de grão de céria dopada é atribuída por vários autores [47,50,51,52] a resistência criada pela segregação de dopantes e de impurezas na região de interface no CG. Assim com o acúmulo de dopantes no contorno existe a tendência da formação de uma segunda fase, mais resistiva, no contorno de grão.

Com relação às cargas espaciais na interface grão-grão, se observa a interferência direta desta na condutividade do contorno do grão. Como se sabe o CG pode ser associado a uma fonte “infinita” de vacâncias, sendo assim a diferença de concentração entre os defeitos aniônicos e catiônicos na borda do grão pode dar origem a um potencial eletrostático entre a superfície e o interior do grão. Segundo essa análise se pode afirmar que os íons com carga efetiva diferente dos íons da rede hospedeira, podem difundir e acumular-se na borda do grão fazendo assim com que os íons ou as vacâncias com carga oposta se concentrem no CG. Aplicando esse princípio a céria, o que se observa é que os portadores que se acumulam na região intergranular são as vacâncias de oxigênio [53].

Uma forma possível para resolver o problema com relação a cargas espaciais na região intergranular consiste em controle do processo de sinterização. Durante o tratamento térmico ocorre a formação da camada de cargas espaciais. Assim sendo o controle da temperatura, como redução da temperatura e do tempo do tratamento térmico pode minimizar o surgimento destas regiões [47].

A redução do tamanho médio dos grãos, e o conseqüente aumento da área de contorno de grão reduziria a concentração de impureza por unidade de área de contorno, facilitando o fluxo das vacâncias de oxigênio através destas interfaces. São varias pesquisas nesse campo que confirmam essa tendência [54,55,56], onde a busca por uma aumento da condutividade iônica ocorre através do controle do crescimento dos grãos durante o processo de sinterização.

3.5.3 A influência do dopante na condutividade da céria

Uma das características da céria que a torna um material de grande interesse para aplicação tecnológica está no fato de esta apresentar propriedades elétricas e iônicas significativas com a substituição estrutural em sua rede cristalina por outro íon metálico de menor valência [8]. Como já explanado a condutividade iônica de soluções a base de céria deve-se a mobilidade das vacâncias de oxigênio gerada por essa substituição ou dopagem por outro íon metálico. Assim existe uma dependência direta do tipo de dopante sobre as características eletrônicas do material obtido a base de céria. Segundo o esperado, com o aumento do teor de dopante, até o limite de solubilidade, teríamos ocorrido um aumento proporcional da condutividade iônica da céria dopada. Contudo se reporta que existe uma concentração de aditivos inferior ao limite de solubilidade onde se obtém um máximo de condutividade. As explicações para esse comportamento está no fato da possível interação das vacâncias de oxigênio e os cátions substituintes. Esse comportamento prende as vacâncias aos cátions do dopante (par impureza-vacância), limitando sua mobilidade e por fim reduzindo sua condução iônica [47].

Além do teor de dopante deve-se levar em consideração como o tipo de íon metálico inserido na rede do óxido de cério exerce influência direta nas propriedades elétricas e iônicas da céria dopada [9]. Segundo Kilner [57] existe uma relação entre a condutividade e a razão do raio do íon dopante e hospedeiro (r_d/r_h). Os resultados obtidos da divisão indicam que o mínimo valor da energia de ativação ocorre quando a razão é igual ou um pouco maior que um.

Na Figura 3.14 é possível observar a variação da condutividade iônica em função do raio de alguns tipos de dopantes na rede do óxido de cério.

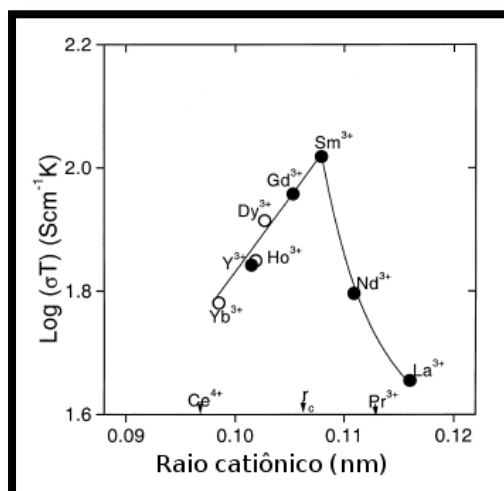


Figura 3.15: Variação da condutividade iônica em função do raio do dopante, para composição $Ce_{(0,8)}X_{(0,2)}O_{(1,9)}$ medidas a $800^{\circ}C$ [58]

3.6 Método de síntese de pós via síntese por combustão.

Ao longo do trabalho é possível observar a dependência direta que existe entre as características da microestrutura final e as propriedades elétricas dos sólidos condutores iônicos. Assim sendo, o método de confecção dos pós se torna um fator importante, pois a obtenção de pós com cristalitos nanométricos com aglomerados bem distribuídos favorecem o processo de sinterização diminuindo a temperatura de densificação do material [9]. Na literatura é possível ver alguns processos utilizados de confecção de pós de óxido de cério [59,60,61,62]. As técnicas mais utilizadas nesse caso são os métodos da co-precipitação [63], sol-gel [64] e síntese por combustão [65].

Dentre as técnicas citadas, a síntese por combustão é considerado um método relativamente simples com alta viabilidade econômica e resultados promissores, principalmente quando se usa multicomponentes. Uma grande quantidade de carbetos, nitratos e óxidos são possíveis de ser obtido por essa técnica, com ampla aplicação tecnológica com propriedades ópticas, elétricas, magnéticas, dielétricas, catalíticas entre outras. Tudo isso devido ao bom controle estrutural e da composição de estruturas como a fluorita. [66].

O método se baseia nos conceitos químicos de propulsores e explosivos utilizando sais precursores a base de nitratos possibilitando uma fusão destes em baixas temperaturas. A técnica consiste em promover uma reação exotérmica da solução precursora contendo os sais dos íons desejados com um combustível orgânico (sacarose, ureia ou glicina). A reação após atingir o ponto de ignição se torna autossustentável. Assim o calor gerado pela reação exotérmica é utilizada para sintetizar o material cerâmico em questão. [67].

Primeiramente observa-se o aquecimento da solução, com o respectivo combustível usado, logo após a homogeneização da solução, decomposição dos gases e início da ignição e por fim a combustão da reação. Após a autoignição da reação e propagação da chama é possível observar a geração de calor por estarmos tratando de uma reação exotérmica que proporciona a combustão da solução que ajuda no processo de cristalização e formação de fases. No entanto, esse calor pode se tornar excedente e trazer características negativas para a amostra, tais como: o aumento do tamanho de cristalito (por coalescência), formação de aglomerados duros, menor área superficial específica e por consequência piorar a sinterabilidade das amostras (aumento da temperatura). Na reação, outro tópico importante de se destacar se refere a geração de gases que evoluem da reação. Uma maior geração de gases pode proporcionar a dissipação do calor da reação limitando o aumento de temperatura assim como alterar as características finais do pó obtido (formação de outras fases ou combustão incompleta), sendo estas características diretamente influenciadas pelo tipo e quantidade de combustível utilizado [68,69].

Este tipo de síntese apresenta características muito interessantes, tal como ser autossustentável após o início da reação, não sendo necessária uma fonte externa para fornecer calor em seu processo. Uma vez iniciada a reação atinge altas temperaturas ocorrendo assim a nucleação e cristalização dos óxidos com a liberação de gases que evitam a formação de grandes aglomerados de partículas possibilitando a obtenção de pós com elevada pureza, homogeneidade química e física e tamanho de particulado em escala nanométrica, tudo isso gerado num curto período de tempo. Após o processo de síntese é adequado realizar uma etapa de calcinação das amostras com a finalidade de eliminar possíveis segundas fases ou resquícios de materiais orgânicos presentes da combustão, contudo esse processo deve ser bem controlado a fim de evitar o crescimento dos nanocristais e assim

diminuir sua área superficial e catalítica [70, 71]. Além das vantagens acima citadas, este método apresenta a característica de ser simples (com poucas etapas com o uso de materiais convencionais do laboratório), custo relativamente baixo e resultados muito eficazes.

Nos últimos anos, muitas pesquisas nesse campo foram realizadas sobre materiais à base de céria, obtidos via síntese por combustão. Porém, na maioria destas pesquisas, o foco dos estudos não foi exatamente a rota de síntese, conseqüentemente, poucas alterações no método foram relatadas.

4. Materiais e métodos

Os procedimentos experimentais deste trabalho dividiram-se em quatro etapas. A primeira etapa resume-se na identificação dos materiais utilizados que basicamente se resumem em nitratos e orgânicos que servem como base na preparação das soluções no processo de síntese por combustão. Na segunda realizaram-se os cálculos da composição estequiométrica da solução precursora, assim como na quantidade molar de combustível a ser adicionada nesta. Na terceira etapa se focou na obtenção do pó, via síntese por combustão, com monitoramento térmico da mesma (termostato). Na última etapa foi realizada a caracterização dos pós-sintetizados tanto antes e como após o tratamento térmico (calcinação).

4.1 Materiais

Os materiais utilizados na pesquisa estão listados na tabela 4.1, junto com as suas principais características: pureza, massa molar, fórmula química e fornecedor. Basicamente são nitratos (cério, lantânio e cálcio) e orgânicos (sacarose). Os reagentes descritos serviram como base para formação de uma solução precursora para síntese por combustão, para obtenção dos pós-cerâmicos em questão ($\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{1,9}$).

Tabela 4.1: Matérias primas utilizadas no desenvolvimento do trabalho.

PRODUTO	PUREZA (%)	MASSA MOLAR (g/mol)	FÓRMULA	FORNECEDOR
NITRATO DE LANTÂNIO HEXAHIDRATADO	99,0	433,12	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec
NITRATO DE CÉRIO HEXAHIDRATADO	99,0	434,23	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec
NITRATO DE CÁLCIO TETRAHIDRATADO	99,0	298,16	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vetec
SACAROSE	99,3	342,30	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	Vetec

4.2 Cálculos e equações

A composição estequiométrica da solução precursora para a síntese por combustão, assim como a quantidade molar de combustível a ser adicionada na solução foi obtida pelo método proposto por *Jain et. al.* [72] demonstrado na equação 06.

$$\varphi e = \frac{\Sigma(\text{Coef.do elemento oxidante}) * (\text{valência})}{\Sigma(\text{Coef.do elemento redutor}) * (\text{valência})} \quad \text{Eq. 6}$$

Por meio da equação acima citada se obtém o balanço estequiométrico e termodinâmico das reações envolvidas na síntese. No balanço estequiométrico utilizamos as valências envolvidas nas reações de oxirredução no processo químico envolvido. Já o balanço termodinâmico é obtido quando temos uma mistura estequiométrica cujo resultado da divisão dos coeficientes da equação é igual a um.

Esse método tem grande importância, pois por meio dele a energia (teórica) máxima é liberada pela reação da síntese. Nessa equação o φe representa a composição estequiométrica elementar. Por meio desta foi possível calcular também a quantidade molar de combustível a ser adicionado na solução em questão. O objetivo principal no processo de síntese era a obtenção de pós-monofásicos pela rota de combustão utilizando nitratos como precursores e sacarose como combustível.

Para os cálculos realizados levou-se em questão à valência dos constituintes utilizados, como citado na tabela 4.2

Tabela 4.2 Valência dos constituintes utilizados.

ELEMENTO	NITROGÊNIO	OXIGÊNIO	CARBONO	HIDROGÊNIO	NITRATOS	CÁLCIO	LANTÂNIO	CÉRIO
VALÊNCIA	0	-2	4	1	-1	2	3	3

4.3 Sínteses dos pós por reação de combustão.

A reação por combustão para futura obtenção dos pós foi realizada por meio de uma solução precursora utilizando o método proposto na equação 06. Após os cálculos da composição estequiométrica esta foi dissolvida com água destilada em um Becker. Após a dissolução completa de todas as espécies a solução foi transferida para um balão de boca larga (1 litro) e em seguida para uma manta térmica conectada a um termostato. Após a evaporação da água os íons da solução foram complexados e um gel viscoso foi formado. Com a formação do gel, a

temperatura foi aumentada para 250°C, e após um tempo (alguns minutos), a mistura entrou em ignição e uma chama propagou-se, gerando gases e formando o pó em questão. O fluxograma dos processos acima citados pode ser observado na figura 4.1.

O grupo amostral estudado se resume em quatro tipos, sendo descritos na tabela 4.3, variando estes conforme o tipo de dopante inserido na rede da céria e o teor de combustível utilizado na síntese por combustão na confecção dos pós.

Tabela 4.3: Grupo amostral.

FORMULA QUÍMICA	TIPO DE DOPANTE	TEOR DE COMBUSTÍVEL
$Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$	La	ESTEQUIOMÉTRICO
$Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$	La	100% EM EXCESSO
$Ce_{0,9}Ca_{0,1}O_{1,9}$	Ca	ESTEQUIOMÉTRICO
$Ce_{0,9}Ca_{0,1}O_{1,9}$	Ca	100% EM EXCESSO

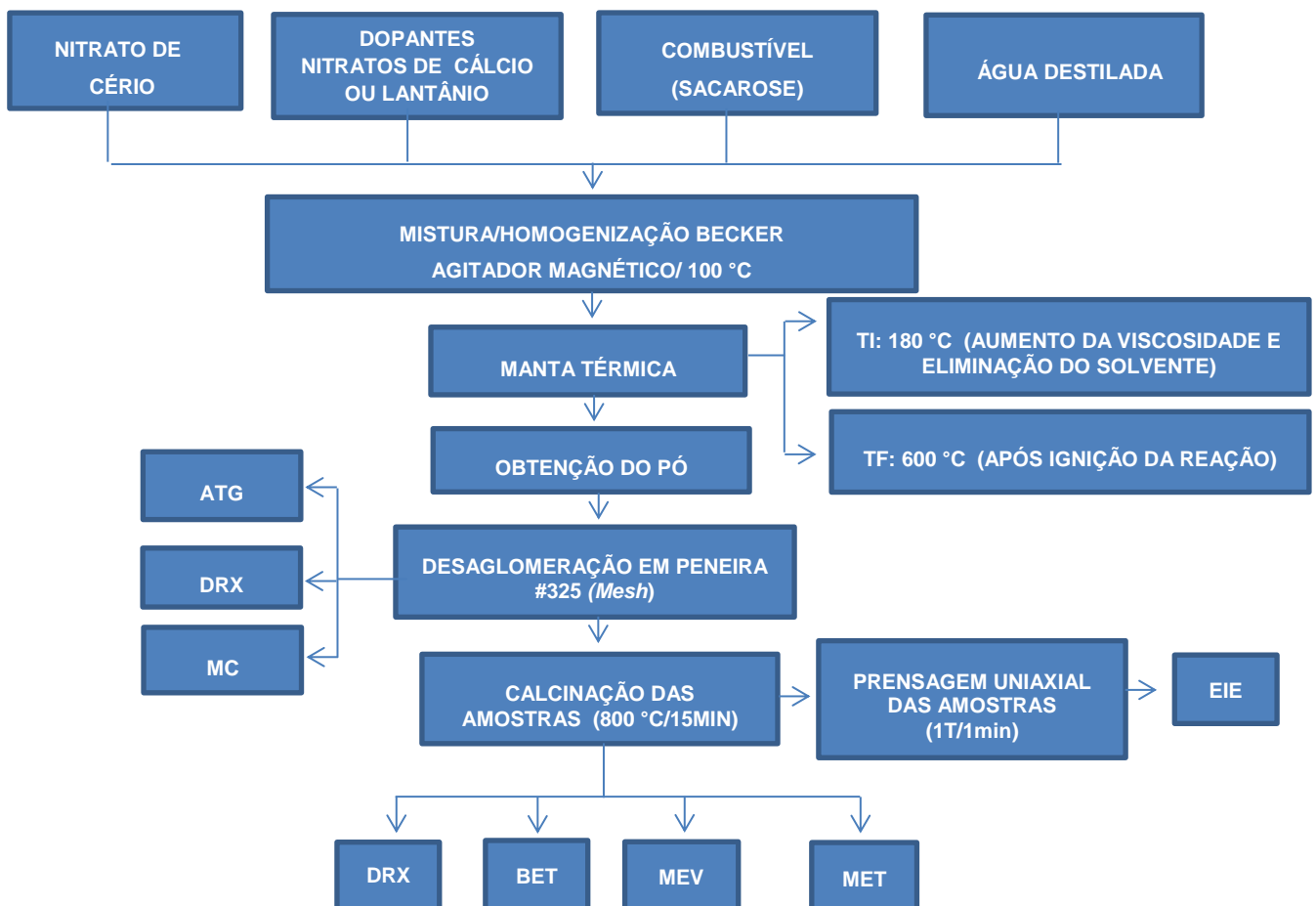


Figura 4.1: Fluxograma dos procedimentos experimentais.

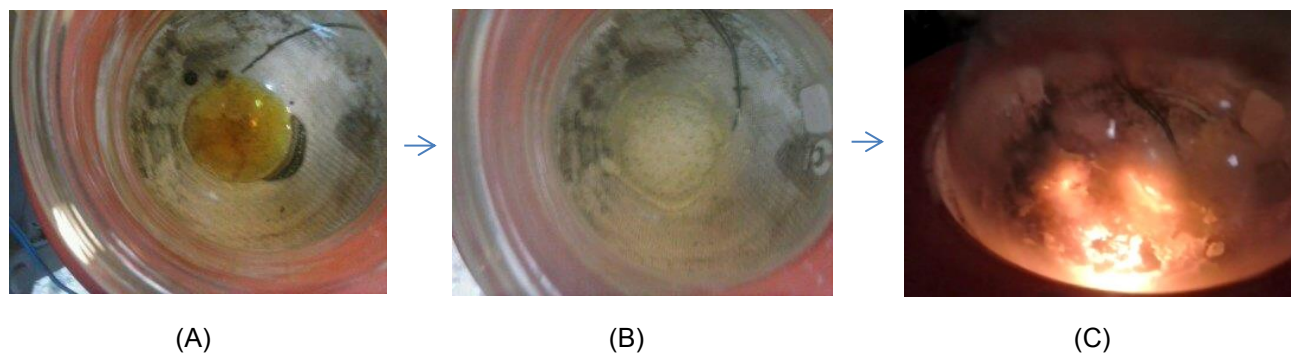


Figura 4.2: Processo de síntese por combustão: Solução dissolvida (A), Aumento da viscosidade (B) e reação por combustão (C).

4.4 Calcinações dos pós.

O processo de calcinação tem por objetivo a eliminação de substâncias voláteis nela contidas tais como elementos indesejados resultantes do processo de síntese, tais como: água, gases adjacentes (CO_2), hidratos e carbonatos quimicamente ligados à substância. Na análise foi utilizado um forno elétrico do tipo mufla da marca SANCHIS com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até uma temperatura de 800°C , permanecendo assim por 15min. Temperatura está estabelecida após análise térmica (ATG).

4.5 Caracterizações dos pós.

As caracterizações dos pós-obtidos antes da calcinação foi realizado pelas seguintes técnicas: difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (ATG) e microscopia de calefação (MC). Por meio da calcinação busca-se averiguar a influência do tratamento térmico sobre a formação das fases, eliminando orgânicos presentes e obtendo um pó monofásico. Após a calcinação foi realizada as análises de: difração de raios-X (DRX), área superficial específica (BET), microscópio eletrônico de varredura (MEV) e microscópio eletrônico de transmissão (MET). A análise elétrica das amostras foi realizado após a compactação destas (numa prensa uniaxial) por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

4.5.1 Difração de raios-X (DRX).

A análise da fase dos óxidos em questão foi realizada em um difratômetro Philips (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador de grafite, radiação

Cu-K α ($\lambda=1,5406$). Nas análises foram utilizadas uma faixa angular (2θ) entre 20° e 70° , passo de $0,05^\circ$, tempo de contagem de 2 segundos e fendas $\frac{1}{2}$. Os resultados com o difratogramas foi realizado por meio do programa X'pert Highscore, sobre a base de dados da international Centre for Diffraction Data (ICDD).

Por meio da difração de raios X (XRD) e utilizando a equação de Scherrer foi possível determinar o tamanho médio dos cristalitos assim como a formação da fase desejada.

A equação de Scherrer se resume a:

$$d = 0,95\lambda/\Delta\theta \cdot \cos\theta \quad \text{Eq. 7}$$

onde:

- d é o diâmetro médio dos grãos
- λ o comprimento de onda da radiação do tubo de cobre;
- θ é o ângulo correspondente ao pico (110);
- $\Delta\theta$ é a largura do pico (110), obtida na metade da altura desse pico, sendo esse valor dado em radianos.

4.5.2 Área superficial específica (BET).

A Análise da área superficial das amostras foi realizada pelo método adsorção de nitrogênio desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET), esse método tem por base a análise da área superficial da amostra em questão pelo volume de nitrogênio (N_2) adsorvido em função da pressão relativa (P/P_0). Os resultados da técnica provêm da área superficial medida dividida pelo peso total das amostras (dados em m^2/g). O equipamento utilizado foi o Quantacrhome Nova 1000.

4.5.3 Análise termogravimétrica (ATG).

O princípio da análise se resume na variação da massa da amostra em função da temperatura, sendo controlada a variação térmica assim como a atmosfera em questão. O equipamento utilizado foi TGA Q50 V20.13 Build 39, usando como gás o nitrogênio numa vazão de 90ml/min numa faixa de temperatura de que variou de $20^\circ C$ a $900^\circ C$, com uma taxa de aquecimento de $20^\circ C$ por minuto.

4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A análise foi realizada no equipamento da marca JEOL, modelo JSM-6060. No processo em questão os pós foram dispersos numa fita de cobre a fim de assegurar uma boa condutividade elétrica do material, foi realizado também a metalização das amostras a fim de se obter um melhor resultado das micrografias obtidas da análise em questão. Os pós foram dispersos com álcool isopropílico em ultrassom (40 kHz) por 5 minutos, com uma pipeta de 1 ml algumas gotas da dispersão foram depositadas no porta amostra metálico polido. As amostras, secas a temperatura ambiente, receberam um recobrimento de carbono sendo então analisadas.

4.5.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Para esta análise foi utilizado o equipamento Microscópio Eletrônico de Transmissão Jeol, JEM-1400, acoplado com microsonda de EDS, com capacidade de operação de 120 keV. Nesse processo foi utilizado pós desaglomerados em peneira de malha #325 mesh. Os pós foram feitos dispersos em álcool isopropílico com agitação ultrassônica (40 kHz), em banho maria, por 1 hora e 30 minutos e com uma pipeta de 1 ml, a solução foi depositada sobre um porta amostra de cobre-carbono de #325 mesh.

4.5.6 Microscopia de calefação (MC).

A análise por microscopia de calefação permite através de uma câmara acoplada a um forno tubular analisar as imagens obtidas no interior deste. Nesse processo se acompanha a deformação em função da temperatura de um corpo de prova monolítico ou em pó. O processo se resume em registrar a variação na área da seção da amostra e assim a mudança nos ângulos da seção, determinando a sua deformação com a temperatura, permitindo assim obter a temperatura de sinterização das amostras. Os ensaios foram realizados em um equipamento da Hess Instruments, variando a temperatura de 25°C a 1500°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.5.7 Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIE).

Analisamos o comportamento elétrico das amostras por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica, técnica muito difundida e de grande importância. De uma maneira geral a técnica se resume em colocar a amostra entre dois eletrodos, e aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante. O estímulo analisado mais comum é uma tensão alternada do tipo senoidal com uma parte real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. A faixa de frequência utilizada foi de 0,1 Hz a 100 kHz. O equipamento utilizado na análise foi o forno FTR-1100 conectado ao METROHM-AUTOLAB. Os resultados foram obtidos por meio do software NOVA 1.10 variando a temperatura de análise de 500 a 700°C.

Para caracterização elétrica, os pós calcinados foram conformados na forma de discos medindo 9 mm de diâmetro e 1,8 mm de espessura . As amostras foram compactadas num molde de aço inox utilizando uma quantidade de 0,5 gramas de material que foi submetido a uma carga de 1 tonelada por 1 min. O equipamento utilizado foi uma prensa hidráulica uniaxial da marca BOVENAU.

5. Resultados e discussões

Neste capítulo, dividido em quatro partes, são discutidos os resultados obtidos para o estudo proposto. A primeira parte apresenta os resultados das caracterizações físicas dos pós, por meio das análises de DRX e BET. A segunda parte apresenta o comportamento térmico das amostras, através das técnicas de ATG e MC. A terceira parte trata-se da análise microestrutural das amostras, análise realizada pelas técnicas de MEV e MET. A quarta e última parte, apresenta os resultados das caracterizações iônica e elétrica dos pós, através da notação de Kroger-Vink e análise por EIE, respectivamente.

5.1. Caracterização física dos pós.

A fase cristalina das amostras foi verificada por meio da análise de difração de raios-X, apresentado por meio dos difratogramas das figuras 5.1 a 5.3.

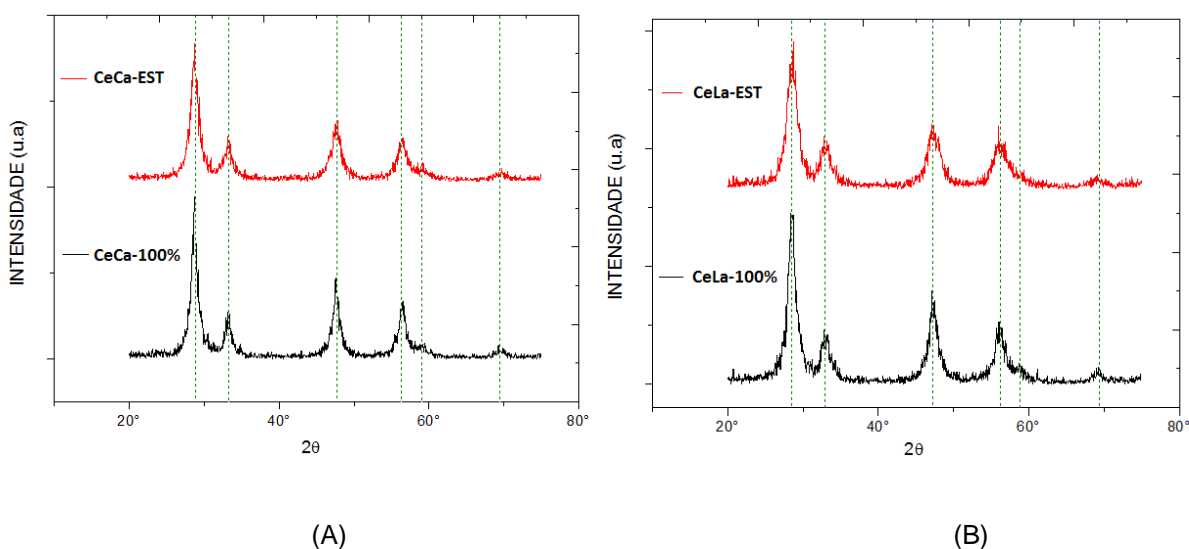


Figura 5.1. - Difratograma dos pós não calcinados de céria-cálcio (A) e céria-lantânio (B) variando a quantidade de combustível, sacarose, do estequiométrico a 100% em excesso deste.

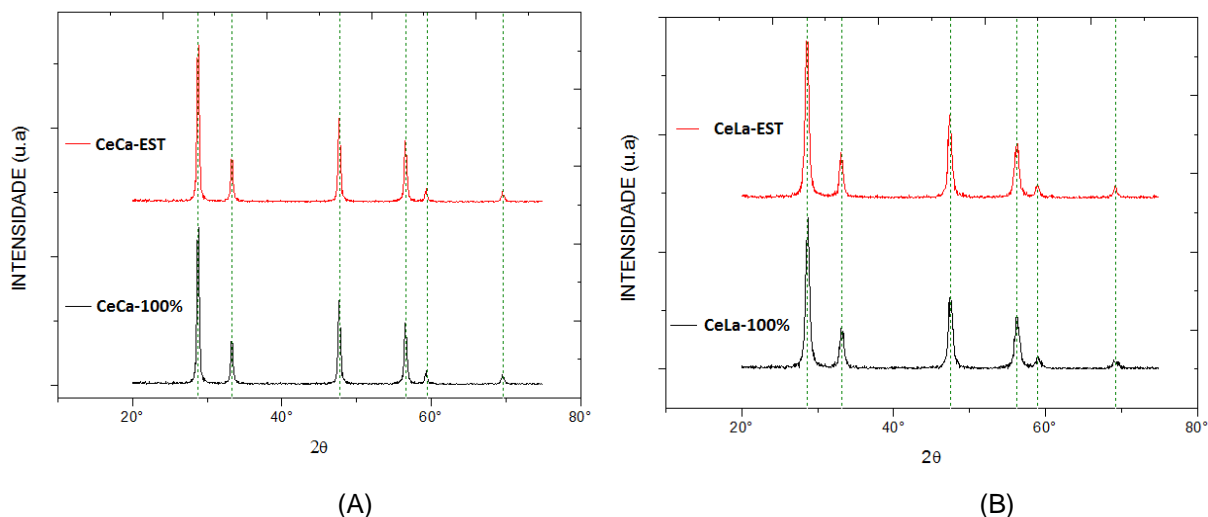


Figura 5.2 - Difratoograma dos pós calcinados de céria-cálcio (A) e céria-lantânio (B) variando a quantidade de combustível, sacarose, do estequiométrico a 100% em excesso deste.

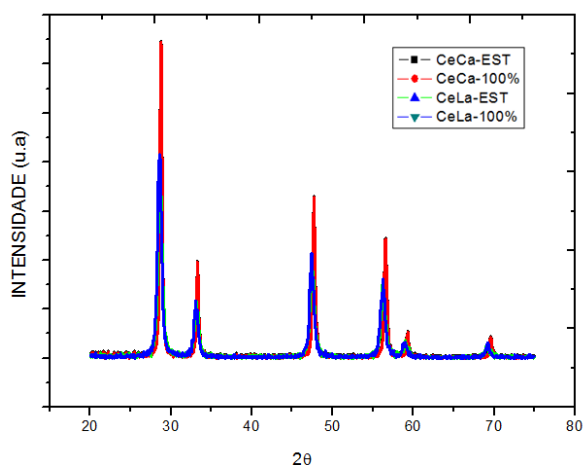


Figura 5.3 – Sobreposição dos difratograma dos pós calcinados de céria-cálcio e céria-lantânio variando a quantidade de combustível.

Por meio desta análise constata-se a formação de uma estrutura do tipo Fluorita (AO_2) em todas as amostras, tanto antes como após a calcinação. Contudo se observa a formação de picos mais estreitos e definidos, com baixo nível de ruído, nas amostras calcinadas.

Os dados de referência das amostras de oxido de cério dopado com cálcio tiveram como código de referencia -00-051-0231- com formula química $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ e ICSD name: Calcium Cerium Oxide. Já nas as amostras dopadas com lantânio o código de referência foi -01-081-0792- com formula química CeO_2 e ICSD name: Cerium Oxide, não sendo detectado na sua composição a presença do

íon lantanídeo La^{+3} . Os dados acima citados foram retirados da biblioteca do software X'Pert HighScore.

Ainda pode-se destacar que os resultados após a calcinação não deferiram em relação ao excesso de combustível utilizado, mas sim no tipo de dopante utilizado, visto que as amostras com cálcio tiveram picos mais intensos que as de lantânio, observado isso na figura 5.2 na sobreposição dos difratogramas dos pós calcinados.

Utilizando a equação de Scherrer (eq. 07) foi possível determinar o tamanho dos cristalitos das amostras em questão (Tabela 5.1). Sendo observado que o tamanho do cristalito tende a diminuir com excesso de combustível, logo após a síntese. Este resultado é mais evidente nas amostras dopadas com cálcio.

Após calcinação foi observado um aumento no tamanho dos cristalitos para todas as amostras, sendo que as amostras dopadas com cálcio (27 nm) apresentaram maior valor quando comparadas com as amostras dopadas com lantânio (15 nm). O processo de aumento do tamanho de cristalito após o tratamento térmico (calcinação) já era esperado, devido ao início do processo de coalescência das partículas.

Tabela 5.1 Obtenção do tamanho de cristalito tanto antes como depois da calcinação, obtidos pela equação de Scherrer.

AMOSTRA	TAMANHO DE CRISTALITO ANTES DA CALCINAÇÃO (nm)	TAMANHO DE CRISTALITO DEPOIS DA CALCINAÇÃO (nm)
CeCa-EST	9,12	27,35
CeCa-100%	8,32	28,68
CeLa-EST	9,11	15,93
CeLa-100%	7,09	15,92

5.2. Comportamento térmico dos pós.

Após o processo de síntese por combustão foi realizado a análise termogravimétrica das amostras, a fim de observar o teor de resíduos presentes assim como a temperatura de calcinação destas. Os resultados estão apresentados na figura 5.4 e Tabela 5.2. Pode-se observar que o tipo de dopante assim como o

teor de combustível utilizado no processo de síntese interfere diretamente na perda de massa em função da temperatura das amostras de céria dopada.

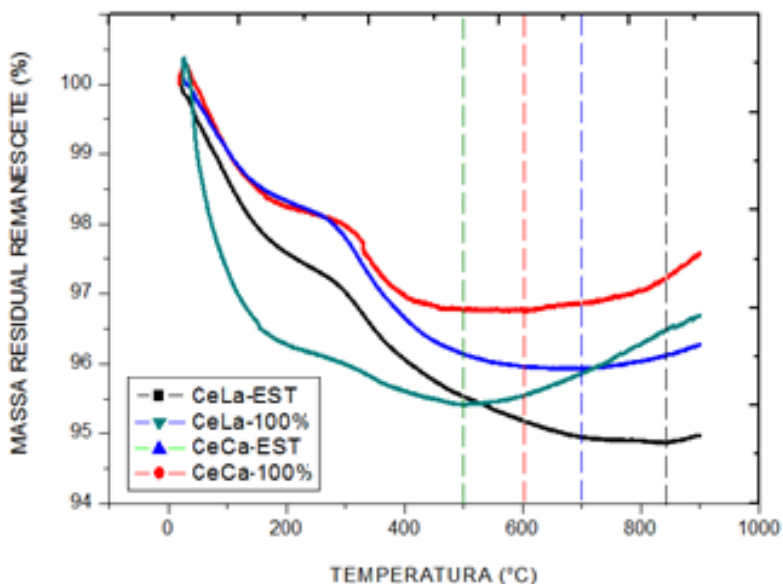


Figura 5.4: Análise termogravimétrica das amostras após o processo de síntese por combustão.

Tabela 5.2 Tabela proveniente dos resultados obtidos das análises por TGA das amostras após o processo de síntese por combustão.

Amostra	Massa Remanescente (%)	Perda de Massa (%)
CeLa-EST	94,86	5,14
CeLa-100%	96,74	3,26
CeCa-EST	95,93	4,07
CeCa-100%	95,41	4,59

Por meio da análise por ATG observa-se que a adição do cálcio teve um resultado diferente a do lantânio, sendo que o teor de massa remanescente dele aumentou com o excesso de combustível, indo de 94,86% para 96,74%, já com o lantânio observa-se um menor teor de massa remanescente com o excesso de sacarose, indo de 95,93% para 95,41%. Foi observada também uma queda da temperatura de inflexão da curva com o aumento de combustível, indo de 700°C para 500°C no caso do lantânio e de 850°C para 600°C no caso do cálcio.

Dando continuidade a caracterização térmica das amostras após síntese, se analisou o comportamento destas pela técnica de microscopia de calefação (MC) variando a temperatura de análise na faixa de 25 a 1500°C. As figuras 5.5 a 5.7 demonstram a retração relativa das amostras com a temperatura, sendo representada esta característica por meio da plotagem de um gráfico de retração linear versus temperatura.

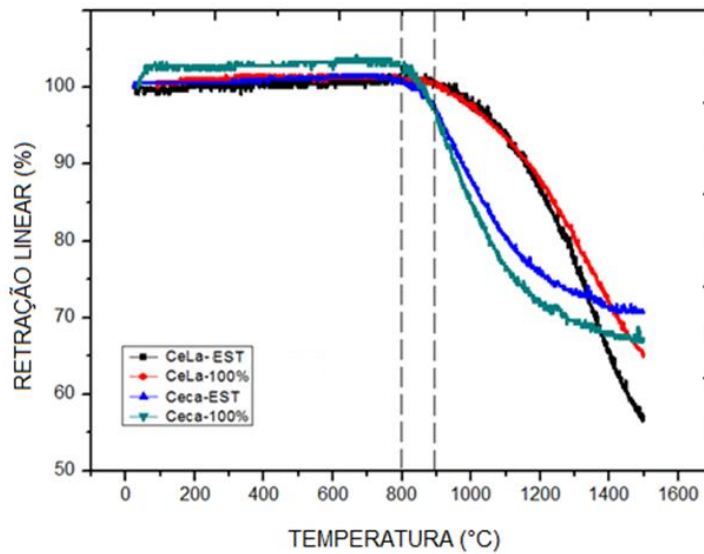


Figura 5.5: Retração linear em função da temperatura obtido pela microscopia de calefação.

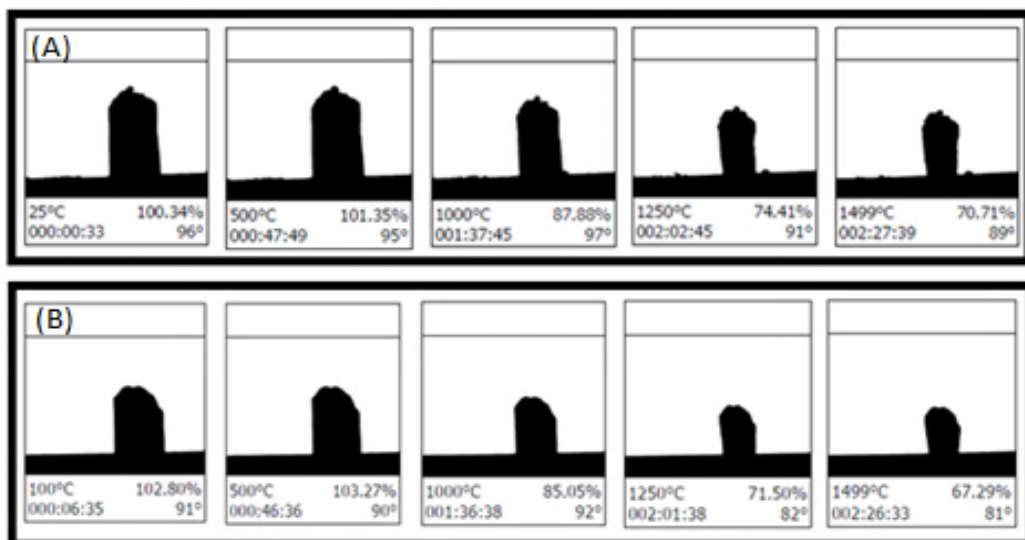


Figura 5.6: Microscopia de calefação das amostras de céria dopada com cálcio demonstrando a retração linear destas em função do aumento de temperatura. (A) CeCa-EST e (B) CeCa-100%.

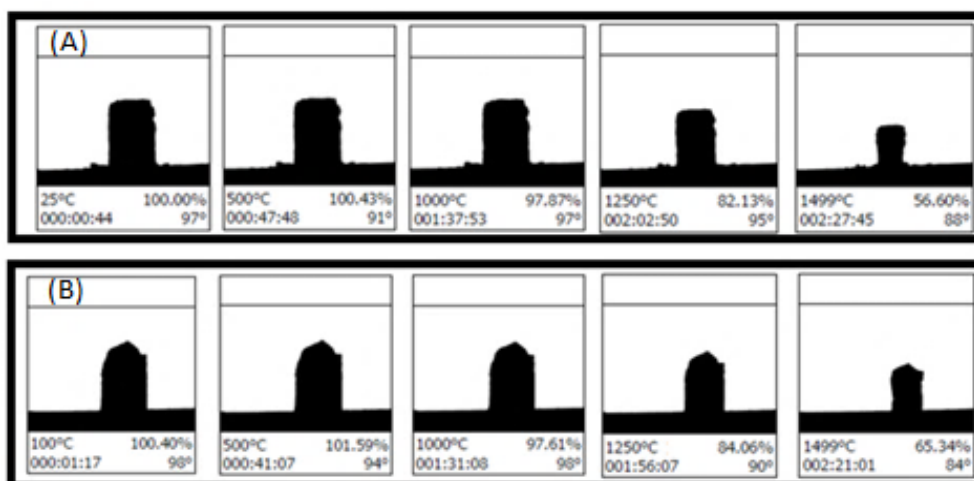


Figura 5.7: Microscopia de calefação das amostras de céria dopada com lantânio demonstrando a retração linear destas em função do aumento de temperatura. (A) CeLa-EST e (B) CeLa-100%.

Através destes resultados pode-se observar que as amostras contendo lantânio apresentaram uma maior resistência à temperatura quando comparada com as de cálcio, dando início ao processo de retração em temperaturas próximas a 900°C enquanto as de cálcio à 800°C. Contudo a 1500°C os resultados demonstraram que as amostras contendo lantânio tendem a retrair mais, tendo assim um maior empacotamento quando comparado as de cálcio, chegando a 56,6% do volume inicial para as amostras estequiométricas e 65,34% para as amostras com excesso de sacarose, segundo as micrografias analisadas. No caso das amostras contendo cálcio os resultados foram de 70,71% para as estequiométricas e 67,29% para as com excesso. Por outro lado, também observa-se que as amostras contendo cálcio necessitam de uma menor temperatura para atingir a máxima retração quando comparada as amostras dopadas com lantânio independente da concentração de combustível. Nas amostras dopadas com cálcio, as com excesso de combustível se observou um aumento na retração linear (3,42% a mais) quando comparada a estequiométrica.

Comparando estes resultados com os difratogramas, pode-se supor que a temperatura atingida após síntese por combustão foi abaixo da temperatura necessária para se iniciar a cristalização das partículas. Isto é, aproximadamente 800 °C para as amostras dopadas com Ca e 900°C para as dopadas com lantânio,

conforme se observa na fig.5.5 por meio das retas que interseccionam as curvas. Portanto, para se obter amostras cristalinas, mais empacotadas com menos poros é necessário fazer um tratamento térmico em temperaturas superiores a estas.

Vale ressaltar que o grau de compactação das amostras sinterizadas interfere diretamente no tamanho de grão assim como no contorno de grão destas, além é claro de proporcionar um material mais denso com menos poros. Todas essas características afetam diretamente as propriedades físicas, químicas e elétricas do material final.

Já a temperatura é o parâmetro determinante que controla a velocidade das reações da física do estado sólido, sendo que, o nível energético da barreira, ou sua magnitude determina a energia de ativação necessária para sua cristalização. Esta característica é afetada diretamente por alguns parâmetros tais como: pureza, estequiometria e estrutura, além é claro do tipo dos íons trabalhados assim como suas dimensões durante o processo de difusão.

5.5 Análise microestrutural dos pós.

As características microestruturais dos pós constituem fator de grande importância na determinação das propriedades (elétricas, mecânicas, físicas e químicas) das amostras analisadas. A importância desta análise deve-se a influência direta que a forma e o tamanho dos aglomerados gerados no processo de síntese exercem na densificação dos corpos de prova tratados termicamente (sinterização) e nas propriedades finais das amostras estudadas.

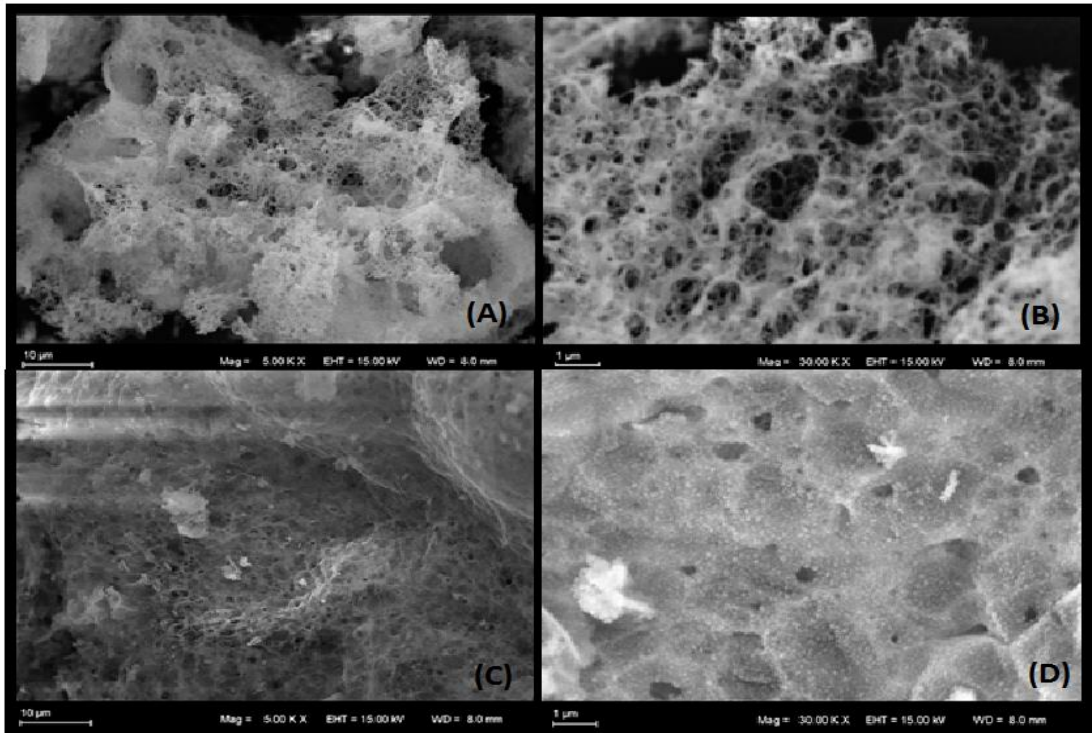


Figura 5.8: Micrografia dos pós sintetizados, após calcinação, das amostras dopadas com lantânio no teor estequiométrico (A e B) e 100% em excesso de combustível (C e D) nas ampliações de 5.000X (A e C) e 30.000X (B e D).

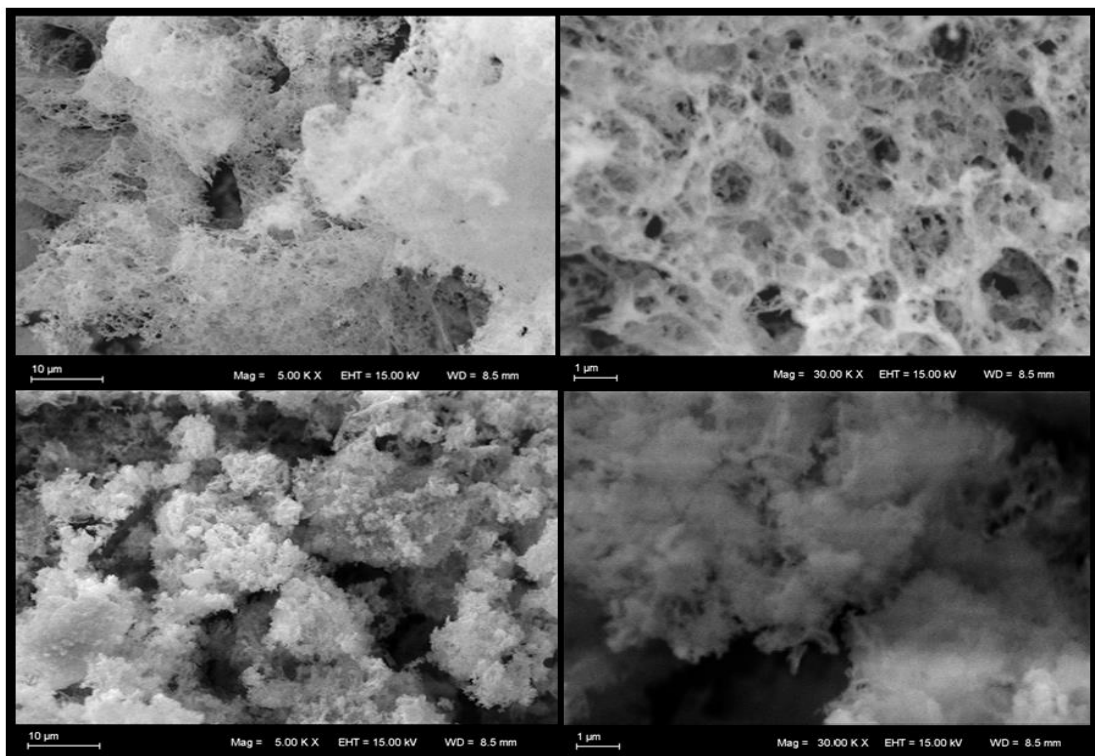


Figura 5.9 Micrografia dos pós sintetizados, após calcinação, das amostras dopadas com cálcio no teor estequiométrico (A e B) e 100% em excesso de combustível (C e D) nas ampliações de 5.000X (A e C) e 30.000X (B e D).

Nas micrografias obtidas pelo MEV, se constatou que todas as amostras demonstraram uma característica pulverulenta, com poros interconectados e em escala submicrométrica. As amostras com excesso de combustível demonstraram uma característica diferente quando comparado as estequiométricas, com um aspecto mais denso com pós mais compactados e estrutura menos dispersa com particulados mais aglomerados.

Com o intuito de uma análise mais precisa da microestrutura das amostras, foi realizado ainda a análise por microscopia eletrônica de transmissão (Figuras 5.10 e 5.11), a fim de ver a disposição dos particulados em escala nanométrica assim como o tamanho de cristalito das amostras.

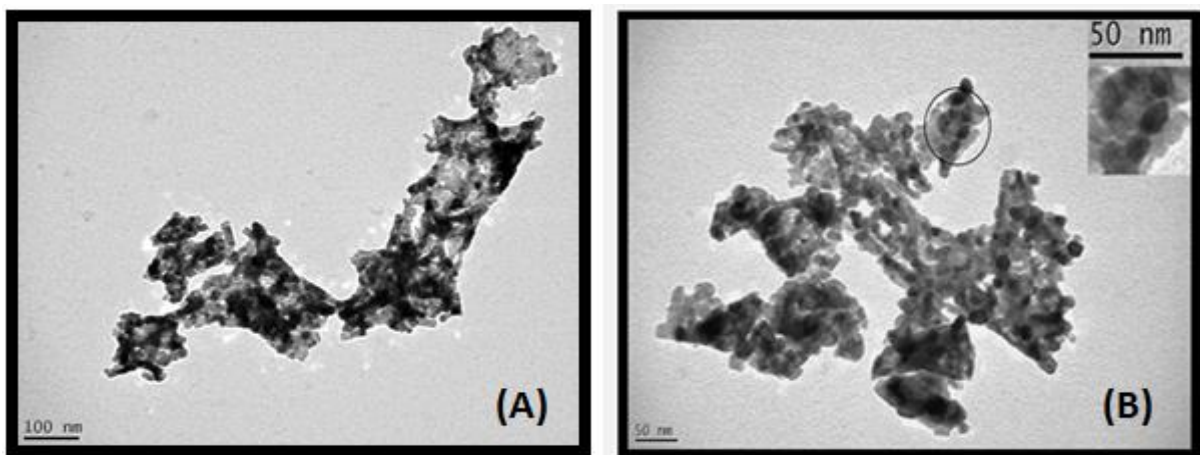


Figura 5.10: Micrografia por MET dos pós-sintetizados, após calcinação, das amostras de CeLa-EST. com tamanho de escala de 100nm (A) e 50nm (B).

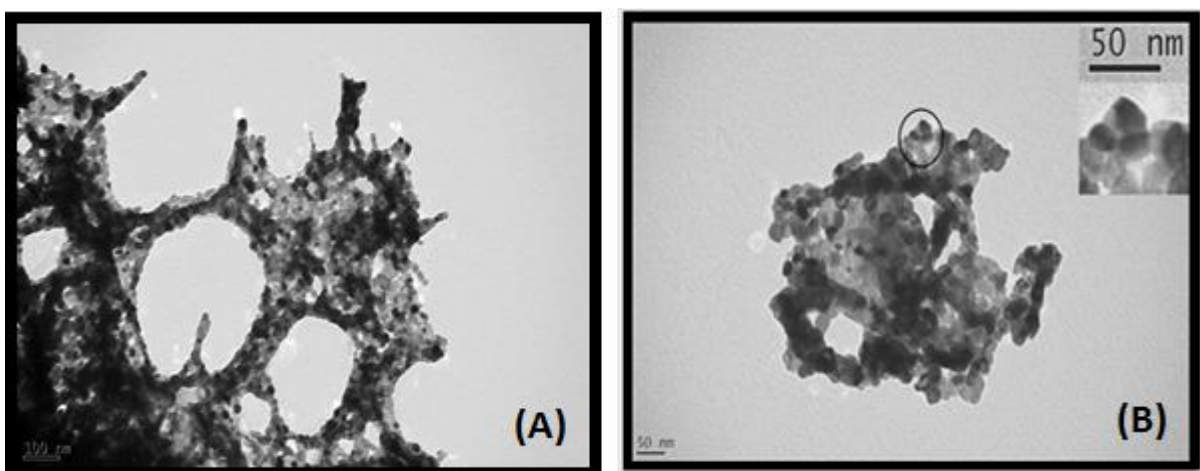


Figura 5.11: Micrografia por MET dos pós-sintetizados, após calcinação, das amostras de CeCa-EST. com tamanho de escala de 100nm (A) e 50nm (B).

Os resultados obtidos vieram a colaborar com os resultados já vistos na análise realizada pelo DRX calculada por meio da equação de Scherrer, onde os resultados das amostras tanto de lantânio como de cálcio estequiométrico (após calcinação) estiveram em escala nanométrica, 16 nm e 28nm respectivamente. Já os resultados por MET apresentaram tamanho de cristalito em escala semelhante (nanométrica) as obtidas pelo método de Scherrer, estando abaixo dos 50nm conforme observamos na ampliação das figuras 5.10 (B) e 5.11 (B).

As partículas do pó calcinado de lantânio são finas, pequenas e aglomeradas, se enquadrando nas características e dimensões dos pós obtidos na literatura, evidenciando um início de sinterização. Podemos citar, por exemplo, os resultados encontrados por Purohit [65], Singh [73], Lenka [13] e Prasad [74], onde utilizaram o método de síntese por combustão como rota de síntese da céria dopada, contudo utilizando glicina como combustível. Os resultados obtidos, por eles, foram respectivamente, de 15,0 nm, 13,0 nm, 16,1 nm e 17,0 nm.

Após o processo de calcinação também foi realizada a análise por BET. Essa técnica por objetivo descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida servindo como base para medição de área superficial específica de um dado material assim como suas propriedades catalíticas. Os resultados obtidos por meio dessa técnica são demonstrados na tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Área superficial específica do grupo amostral.

Amostra	Área Superficial Específica (m²/g)
CeLa-EST	21,09
CeLa-100%	25,14
CeCa-EST	15,52
CeCa-100%	17,94

Segundo os dados analisados observa-se que as amostras tanto de cálcio como de lantânio apresentaram maior área superficial com o aumento do teor de sacarose, sendo a amostra de lantânio-100% a com maior ganho: 19,2% em relação à de lantânio-Esteq, quando comparada a calcio-100% que foi 15,6% em relação ao cálcio-Esteq. Os valores obtidos por meio desta análise estão de acordo com resultados obtidos por outros autores após síntese do óxido de cério dopado com lantânio [75]. Por meio dessa técnica constatou-se ainda que a maior geração de

gases no processo de síntese por combustão com o aumento do teor de combustível, proporcionou uma estrutura mais empacotadas como menos ar e mais aglomerados com poros interconectados, justificando assim o aumento na área superficial específica dessas amostras (com excesso de sacarose).

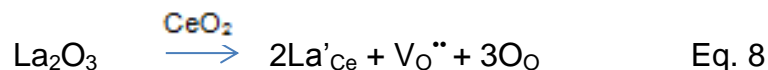
Em relação ao tipo de dopante usado na síntese da céria, Ferreira [120] também relatou a influência que o tipo de dopante proporciona nos valores da área superficial específica nessas amostras. Na análise por BET observou-se uma diferença no valor da área superficial com a troca do tipo de dopante na rede da céria (sendo maior para as amostras de lantânio), ou seja, o tipo de dopante influencia diretamente na área superficial específica das amostras de céria dopada após o processo de síntese por combustão.

5.4. Caracterização iônica e elétrica dos pós.

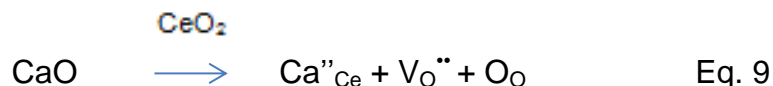
Como observado ao longo deste trabalho o interesse do uso da céria dopada como material precursor para células a combustível de óxido sólido, tem atraído a atenção de muitos pesquisadores, visto que seu uso proporciona uma condução eletrônica mista (iônica e elétrica) em altas temperaturas.

A condução iônica em uma CCOS ocorre por meio da migração de vacâncias de oxigênio. As vacâncias de oxigênio ($V_{O^{\bullet\bullet}}$) podem ser introduzidas na rede da céria através da dopagem com íons metálicos de menor valência que a sua (Ce^{+4}), tais como o La^{3+} e Ca^{2+} , íons selecionados para este trabalho. Proporcionando assim a capacidade desse material em conduzir íons de oxigênio. A dopagem propicia a formação de defeitos (La'_{Ce} e Ca'_{Ce}) e vacâncias ($V_{O^{\bullet\bullet}}$) na rede cristalina da céria conforme descritos nas equações a seguir (Eq. 08 a Eq.10). Por meio da notação de Kroger-Vink é possível se ter uma noção da condutividade iônica do material estudado.

A introdução do íon lantânio (La^{+3}) na rede da céria resulta na seguinte reação segundo a notação:



Por outro lado, a adição do Cálcio na rede da céria resulta no seguinte:



Um aspecto importante a se destacar é que essa equação somente é válida para reações em baixa pressão de oxigênio. Em altas pressões ocorre a reação apresentada na equação 10.



Já a condução elétrica das amostras sintetizadas e calcinadas foi medida por meio da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) onde foi possível observar algumas características elétricas importantes, tais como: o espectro de impedância na representação tipo Nyquist, o circuito equivalente formando em diferentes temperaturas, assim como o gráfico de Arrhenius que possibilita se obter a energia de ativação das amostras em questão.

As Figuras 5.12 a 5.17 apresentam as curvas de Nyquist obtidas na faixa de temperaturas de 500°C a 700°C. Nestas curvas a parte real da impedância é referente ao eixo das abscissas (y) e a parte imaginária ao eixo das ordenadas (x). Os dados de alta frequência correspondem aos pontos do lado esquerdo do gráfico e os de baixa frequência ao do lado direito, sendo apontado nos gráficos pelo fator exponencial (10^{-1} , 10^3 e 10^5) da frequência analisada nos pontos da curva gerada do espectro em questão.

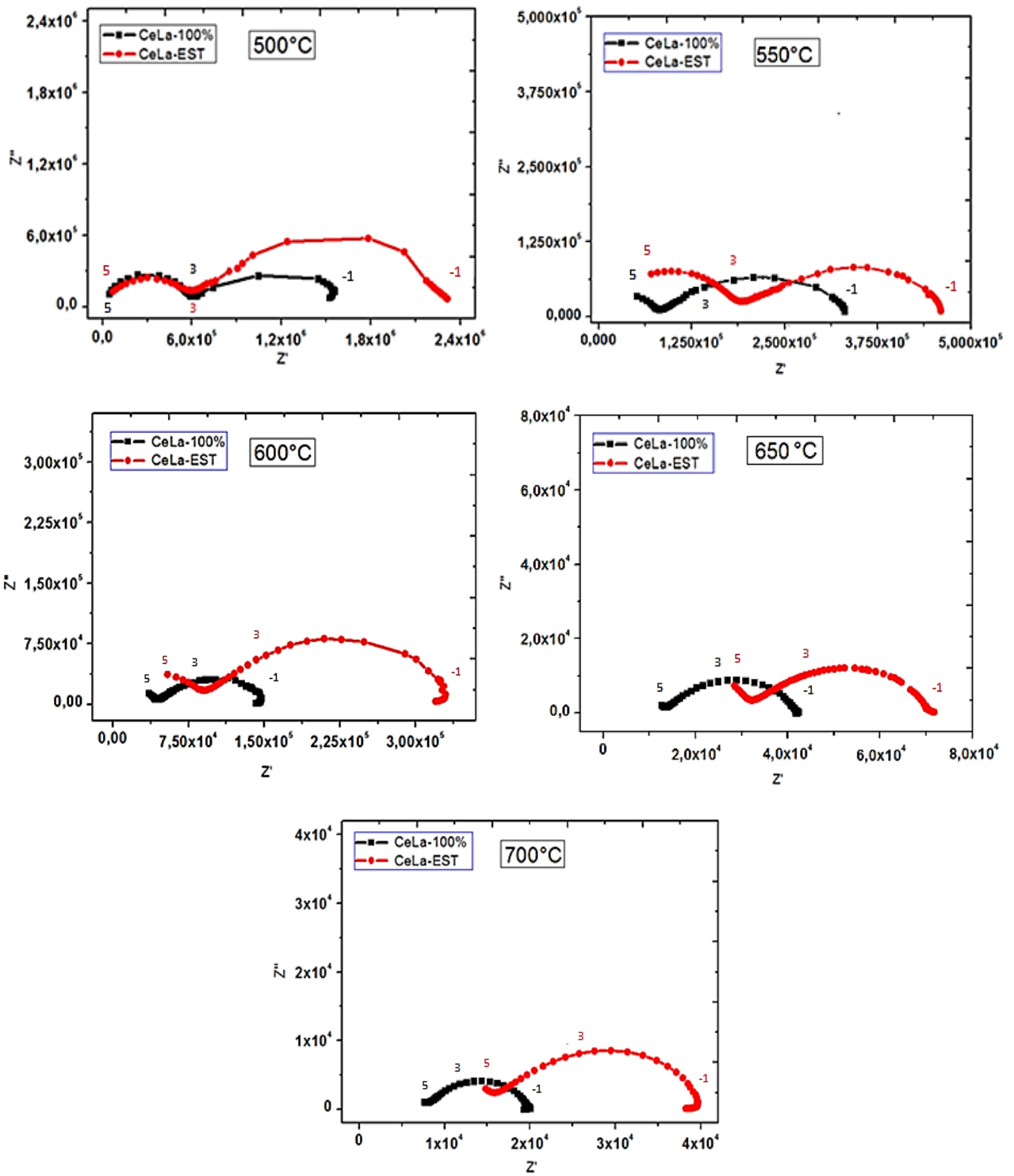


Figura 5.12: Espectros de impedâncias da céria dopada com lantânio nas temperaturas de 500 a 700°C.

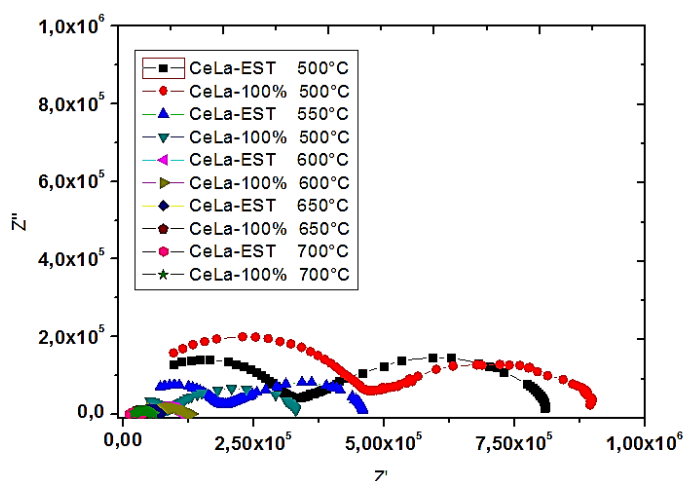


Figura 5.13: Sobreposição dos espectros de impedâncias das amostras dopadas com lantânio nas temperaturas de 500 a 700°C

Os espectros de impedância obtidos para as amostras dopadas com lantânio (Figs,5.12 e 5.13) observou-se a formação de dois semicírculos em todos os espectros formados nas diferentes temperaturas. Um deles em alta frequência (R_i), referente a menor resistência analisada, relacionada à interface entre as partículas que se apresentam na forma de aglomerados ainda não sinterizados. Outro em baixa frequência referente à resistência (R_p), a de maior resistência, e sua formação se deve a interface eletrodo/partícula, devido ao efeito de polarização que ocorre nessa região. Isto se deve as cargas iônicas proveniente das vacâncias de oxigênio que se movem e se acumulam nos eletrodos de análise.

Com o aumento da temperatura, em todas as amostras observa-se que as resistividades (tanto R_i como R_p) tendem a diminuir, fato este destacado na sobreposição dos espectros em diferentes temperaturas observado na figura: 5.13. As amostras com excesso de combustível tiveram uma menor resistência, tanto em baixa temperatura (500°C) como em alta (700°C) quando comparada as amostras estequiométricas de lantânio.

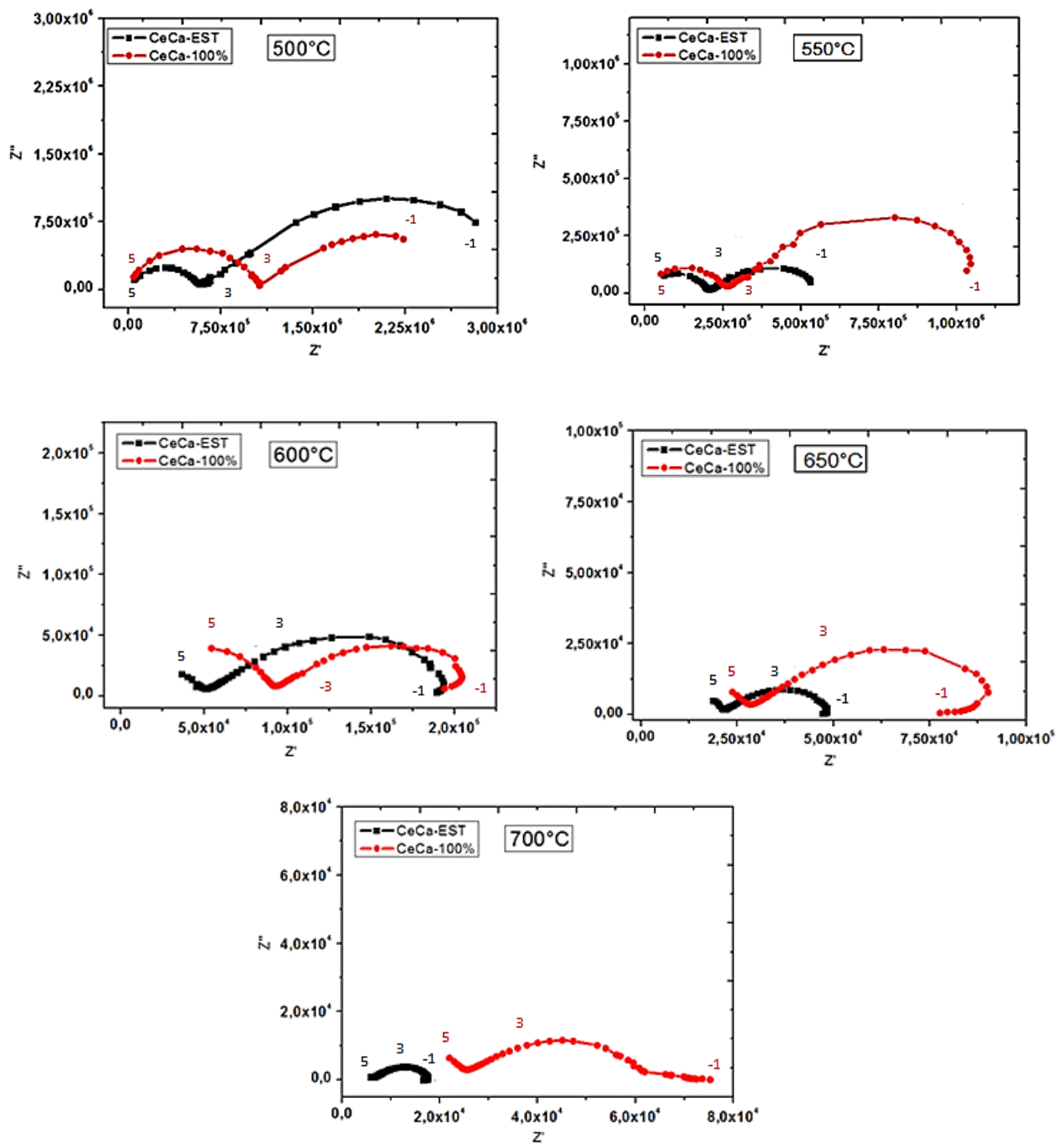


Figura 5.14: Espectros de impedâncias da céria dopada com cálcio nas temperaturas de 600°C, 650°C e 700°C.

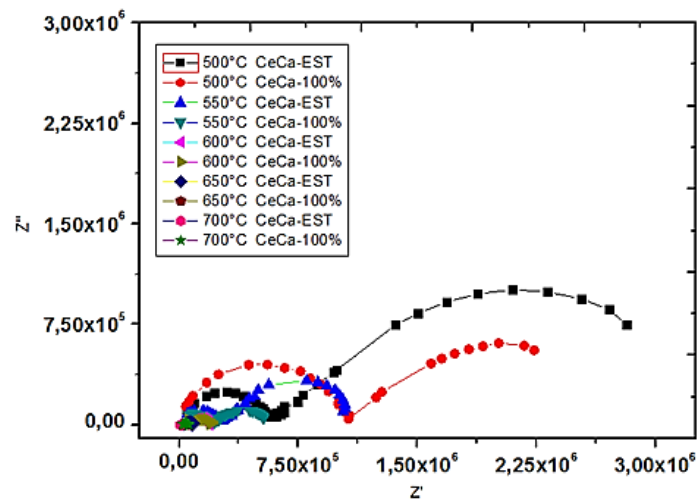


Figura 5.15: Sobreposição dos espectros de impedâncias das amostras dopadas com lantânio nas temperaturas de 500 a 700°C.

As Figuras 5.14 e 5.15 apresentam os espectros de impedância obtidos para as amostras dopadas com cálcio. Assim como nas amostras de lantânio a resistividade diminuiu com o aumento da temperatura, ocorrendo também a formação de dois semicírculos devido aos mesmos efeitos descritos anteriormente. Contudo observou-se que, diferentemente do lantânio, a amostra estequiométrica apresentou uma menor resistência quando comparada a amostra em excesso de combustível, segundo a comparação ôhmica dos espectros formados. Observou-se ainda que em todas as amostras de céria dopada, tanto nas dopada com cálcio como com lantânio, a componente (R_i) referente ao primeiro semicírculo quase desaparece em 700°C, restando somente o semicírculo (resistência R_p) da interface eletrodo/partícula.

Vale ressaltar que a presença de ar nas amostras exerce grande influência na condutividade final nesse tipo de análise de pós que foi somente compactado e calcinado, aumentando assim a resistividade final do grupo estudado. Correlacionando os dados da microscopia de calefação com a impedância eletroquímica, observamos que as amostras CeLa-100% e CeCa-EST foram as que apresentaram maior retração volumétrica, demonstrando ter um maior empacotamento de partículas que as demais; já na impedância eletroquímica observamos que essas mesmas amostras apresentaram uma menor resistência a 700°C nos espectros obtidos, apresentando assim uma maior condutividade elétrica final.

Uma possibilidade ocorrida para tal fato citado foi que o excesso de combustível relacionado com o tipo de dopante proporcionou a formação de fases secundárias, não detectadas pelo DRX que acabaram sendo responsáveis por este aumento ou queda na resistividade das amostras. A sacarose pode ter gerado carbeto ou carbonatos amorfos aumentando a resistência final das amostras. Com estes resultados pode-se observar que as amostras com lantânio se destacaram em relação às de cálcio, visto que apresentaram menor resistividade quando comparadas as esta.

Por meio ainda da espectroscopia de impedância foi possível representar o circuito equivalente das amostras analisadas. Como todas tiveram uma estrutura semelhante, com dois semicírculos, variando somente os valores de seus componentes, mas não o tipo de circuito, montamos um circuito equivalente que serve como base para todo grupo amostral.

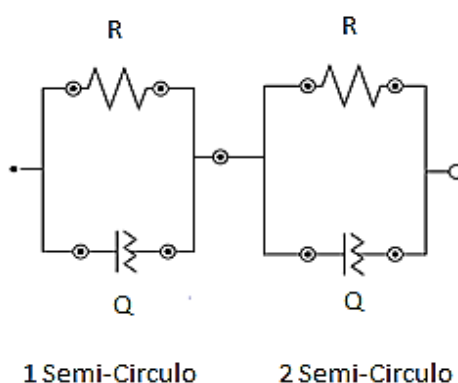


Figura 5.16: Circuito equivalente proveniente da análise do gráfico tipo Nyquist.

O circuito equivalente do tipo RQ tem como componentes dois circuitos em série, ambos compostos por uma resistência em paralelo a um elemento de fase constante do tipo Q. Segundo a análise dos espectros analisados se observa a formação de um indutor em paralelo a um resistor em temperaturas acima de 600°C (prolongamento das curvas de impedância), contudo não se incluiu esse componente no circuito final, pois este efeito deriva da influência do forno, na geração de campos magnéticos em temperaturas maiores que estas.

Por meio das análises elétricas se constatou que a resistividade assim como a energia de ativação sofreu influência direta de fases segregadas, acúmulo de impurezas nas regiões de interface do material compactado assim como o ar entre os agregados das amostras em questão. Todos esses elementos contribuíram diretamente para o aumento da resistividade das amostras, visto que interferiram no caminho médio dos elétrons, como se pode observar no desenho esquemático da Figura 5.17.

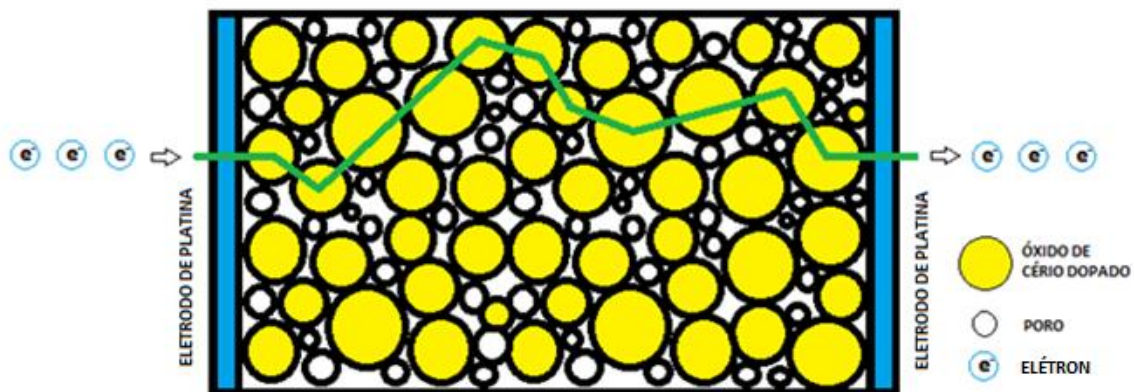


Figura 5.17: Desenho esquemático do caminho médio dos elétrons das amostras compactadas.

As curvas de Arrhenius foram obtidas a partir dos resultados de condutividade provenientes dos espectros de impedâncias analisados, que por fim permitiram o cálculo das energias de ativação das amostras, conforme podemos observar nos gráficos da Figura 5.18.

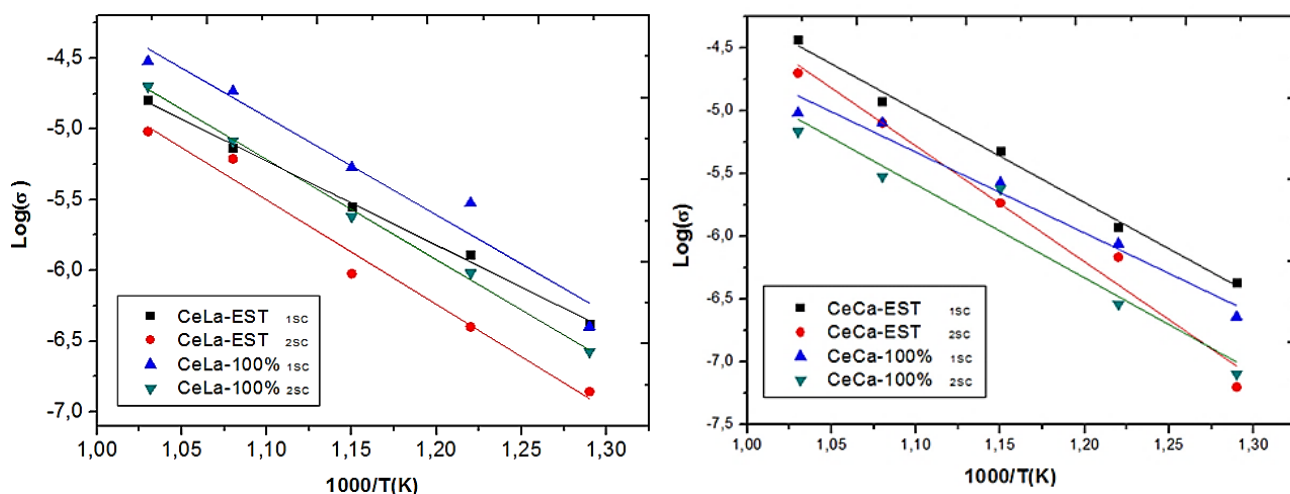


Figura 5.18: Gráfico da energia de ativação proveniente dos espectros de impedância analisadas.

Os resultados apresentados nas tabelas 5.4 e 5.5, obtidas por meio das análises das impedâncias realizadas trazem os dados obtidos das curvas de Nyquist obtidas entre as temperaturas de 500 a 700 °C, que serviram de base para os cálculos da energia de ativação (E_a), são apresentados logo abaixo.

Tabela 5.4 – Dados obtidos por meio dos espectros de impedância, utilizados para os cálculos do gráfico de Arrhenius e Energia de ativação (E_a), para as amostras de lantânio.

TEMPERATURA	1000/T(k)	CeLa-EST				CeLa-100%			
		Ri (Ω)	Rp (Ω)	Log(βi)	Log(βp)	Ri (Ω)	Rp (Ω)	Log(βi)	Log(βp)
500°C	1,293661061	5,75E+05	1,73E+06	-6,38	-6,86	6,00E+05	9,00E+05	-6,40	-6,57
550°C	1,215066829	1,85E+05	6,00E+05	-5,89	-6,40	8,00E+04	2,50E+05	-5,52	-6,02
600°C	1,145475372	8,50E+04	2,53E+05	-5,55	-6,02	4,50E+04	1,00E+05	-5,27	-5,62
650°C	1,083423619	3,25E+04	3,90E+04	-5,13	-5,21	1,30E+04	2,90E+04	-4,73	-5,08
700°C	1,027749229	1,50E+04	2,50E+04	-4,80	-5,02	8,00E+03	1,20E+04	-4,52	-4,70

Tabela 5.5 – Dados obtidos por meio dos espectros de impedância, utilizados para os cálculos do gráfico de Arrhenius e Energia de ativação (E_a), para as amostras de cálcio.

TEMPERATURA	1000/T(k)	CeCa-EST				CeCa-100%			
		Ri (Ω)	Rp (Ω)	Log(βi)	Log(βp)	Ri (Ω)	Rp (Ω)	Log(βi)	Log(βp)
500°C	1,293661061	5,63E+05	3,81E+06	-6,3700	-7,20	1,05E+06	3,00E+06	-6,64	-7,10
550°C	1,215066829	2,00E+05	3,50E+05	-5,9200	-6,16	2,75E+05	8,35E+05	-6,06	-6,54
600°C	1,145475372	5,00E+04	1,30E+05	-5,3200	-5,73	9,00E+04	1,00E+05	-5,57	-5,62
650°C	1,083423619	2,00E+04	3,00E+04	-4,9200	-5,10	3,00E+04	8,00E+04	-5,10	-5,52
700°C	1,027749229	6,50E+03	1,20E+04	-4,4300	-4,70	2,50E+04	3,50E+04	-5,02	-5,16

Tabela 5.6 – Energia de ativação das amostras segundo o gráfico de Arrhenius obtidas a partir dos resultados de condutividade.

AMOSTRA	E_{1sc} (eV)	E_{2sc} (eV)
CeLa-EST	1,12	1,39
CeLa-100%	1,31	1,34
CeCa-EST	1,39	1,75
CeCa-100%	1,22	1,41

Os resultados obtidos demonstraram que a energia de ativação das amostras finais é diretamente correlata ao tipo de dopante inserido na rede da céria dopada, sendo ainda que o teor de combustível utilizado no processo de síntese por combustão interfere tanto quanto nos resultados elétricos (ôhmicos) e energéticos (Ea) finais. Por meio das tabelas e das figuras representadas foi possível observar que a amostra dopada com lantânio com teor estequiométrico de sacarose se destacou em relação a em excesso, já nas amostras de cálcio a amostra com excesso de combustível se destacou em relação a estequiométrica, tendo uma menor energia de ativação tanto no primeiro semicírculo gerado (Ri) como no segundo (Rp), ou seja, a troca de lantânio pelo cálcio nas amostras com excesso de sacarose se torna favorável, visto que diminuiu sua energia de ativação (Ea), conforme os resultados observados na tabela 5.6. Já nas amostras estequiométricas se torna inviável pelo aumento desta (Ea).

Vale ressaltar que na literatura os dados referente à energia de ativação (Ea) de materiais a base de céria estão relacionados a pastilhas sinterizadas em altas temperaturas (1500°C) a um tempo relativamente longo (de 3 a 5h), obtendo assim valores de energia de ativação menores (na casa de 0,8 a 1,0 eV) que os encontrados na pesquisa em questão. Esse fato já era esperado visto que caracterizamos eletricamente as amostras dos pós apenas calcinados e compactados não gerando assim grãos e contorno de grãos que facilitariam o processo de condução eletrônica e diminuiriam a Ea.

Contudo os resultados foram satisfatórios demonstrando a relação direta que os pós obtidos via síntese por combustão proporcionam nas características finais das amostras analisadas. Observou-se ainda que as propriedades elétricas da céria dopada são diretamente afetadas pela troca de dopante ou ainda no simples fato de

aumentar o teor de combustível na confecção dos pós, proporcionando amostras mais porosas, compactas com formação de fases segregadas e acúmulo de impurezas nas regiões de interface que interferem diretamente em sua condutividade final, seja ela iônica ou eletrônica.

6. Conclusões

O método de síntese por combustão mostrou-se adequado para a obtenção da fase desejada: $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{1,9}$. Os resultados obtidos demonstraram que o método de síntese por combustão além de ser simples e barato é muito eficaz na confecção de pós nanoparticulados, com boa consolidação de fase e aglomerados bem dispersos, variando esta última característica com o teor de combustível utilizado.

Os difratogramas obtidos pela análise por raios-X logo após síntese por combustão apresentaram elevada cristalinidade e picos bem definidos. Já a análise de tamanho médio de cristalito e da área superficial específica sugeriram que há uma influência direta na troca de lantânio pelo cálcio sobre estas características. O excesso de combustível proporcionou um aumento relativo na área superficial específica em ambos dopantes e o tamanho de cristalito permaneceu constante, variando este somente após calcinação que demonstrou ter um maior tamanho de cristalito para as amostras contendo cálcio.

Por meio do microscópio eletrônico de varredura não se percebeu grande influência do tipo de dopante nessa análise sendo que o parâmetro que mais influenciou foi o excesso de combustível que resultou em um aspecto mais denso com pós mais compactados e estrutura menos dispersa com particulados mais aglomerados.

A caracterização elétrica dos pós evidencia que as amostras de céria dopada tanto com cálcio como com lantânio apresentam baixa resistência elétrica na faixa de temperatura analisada (de 500°C a 700°C). Amostras estas caracterizadas na forma de pós e não amostras conformadas e sinterizadas. Resultados estes que as tornam viáveis para aplicação como catalizadores e em células combustível de óxido sólido após tratamento térmico em atmosferas adequadas, para ânodo atmosfera redutora e para cátodo atmosfera oxidante. Observou-se ainda que a energia de ativação variou mais significativamente com o teor de combustível do que com a troca de dopante, e que no intervalo de temperatura analisado, as amostras contendo lantânio apresentaram menor resistividade que aquelas dopadas com

cálcio. Contudo levando em consideração o aspecto econômico e o tipo de dopante utilizado com as características finais pode-se concluir que a troca de lantânio pelo cálcio se torna viável, pois os resultados foram pouco discrepantes e promissores.

7. Sugestões para trabalhos futuros.

- Conformer e sinterizar as amostras para caracterização microestrutural e elétrica.
- Realizar a análise por impedância eletroquímica usando oxigênio como atmosfera de análise.
- Testar novas composições da céria, uni ou duplamente dopada, variando a concentração desta.
- Testar novas composições e tipos de combustíveis e analisar a temperatura de síntese e suas influencias nas características finais do pó.
- Efetuar a permeabilidade a gases das amostras após a sinterização das amostras.
- Estudo termodinâmico das reações envolvidas na síntese por combustão.

Referências Bibliográficas

- [01] A. BOUDGHENE STAMBOULI, E. TRAVERSA, E. **Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.6, p.433-455, 2002.
- [02] PORTAL BRASIL, **Matriz Energética**, Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2010/11/matriz-energetica> acessado em maio/2016.
- [3] A KIRUBAKARAN, SHAILENDRA JAIN, RK NEMA, **A review on fuel cell technologies and power electronic interface.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.13, p.2430-2440, 2009.
- [4] MCDERMOTT TECHNOLOGY, INC. **Fuel Cell/Micro-Turbine Combined Cycle**, U.S. Department of Energy, report, 1999.
- [5] KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel Cells and their Applications.** VCH. p. 245-253.1996.
- [6] STEVEN MCINTOSH, RAYMOND J. GORTE; **Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells**, Chem. Rev. 2004,104, 4845.
- [7] MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A. **Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria.** Solid State Ionics, v. 129, p. 63–94, 2000.
- [8] FERREIRA, R. **Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada**, 2011, p.11-16. *apud* Yahiro, H.; Journal of Applied Electrochemistry, Springer Netherlands, v. 18, p. 527–531, 1988.
- [9] SOUZA, E. C. C. de. **Relação microestrutura propriedades do eletrólito sólido $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x}$ preparado a partir de nanopartículas.** Tese (Doutorado) — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/USP, 2008, p.27. *apud* T.H. ETSELL, S.N.FLENGAS, Chem.Rev.70 (1970) p.339.
- [10] DUDEK, M. et al. **Electrical and mechanical properties of CeO_2 -based electrolytes in the $CeO_2-Sm_2O_3-M_2O_3$ (M=La,Y) system.** SOLID STATE IONICS, 179, n. 1-6, p.164–167, MAR 31 2008.
- [11] SHA, X. et al. **Preparation and properties of rare earth co-doped $Ce_{0.8}Sm_{0.2-x}Y_xO_{1.9}$ electrolyte materials for SOFC.** JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 424, n. 1-2, p. 315–321, NOV 9 2006.
- [12]TARRAGÓ.D.P, **Síntese de manganita dopada com estrôncio e cobaltita dopada com antimônio e caracterização microestrutural.** Universidade federal do rio grande do sul/UFRGS,2012, p.30.

[13] LENKA, R. K. et al. **Combustion synthesis of gadolinia-doped ceria using glycine and urea fuels**. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 466, n. 1-2, p. 326–329, OCT 20 2008.

[14] FUEL CELL HANDBOOK, U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, **Office of Fossil Energy**, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, West Virginia, USA (2002).

[15] WIKIPEDIA, **Células de combustível**, Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9lula_de_combust%C3%ADvel> acessado em maio/2016.

[16] ANDÚJAR, J.M.; SEGURA, F. **Fuel cells: History and updating**. A walk along two centuries. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.13, p.2309, 2009.

[17] HOTZA, D.; DINIZ DA COSTA, J.C. **Fuel cell development and hydrogen production from renewable sources in Brazil**. International Journal of Hydrogen energy, v.33, p.4915, 2008.

[18] AMADO.R.S, MALTA.L.F.B, GARRIDO F.M. S. MEDEIROS M.E. **Pilhas a Combustível de óxido sólido: Materiais, Componentes e Configurações**. Quim. Nova, Vol. 30, No. 1, 189-197, 2007

[19] FERREIRA S.L.O. **Estudo da atividade e da estabilidade de eletrocatalisadores de Pt suportados em carbono, monocarbeto e dióxido de tungstênio frente a reação de redução de oxigênio**. Tese (Doutorado) — Instituto de Química de São Carlos/USP, 2014, p.16. *apud* disponível em : <<http://automoveiseletricos.blogspot.com.br/2013/06/como-uma-celula-combustivel-e-o.html>>

[20] DANIEL Z. DE FLORIO^I; JOSÉ A. VARELA^I; FABIO C. FONSECA^{II}; ELIANA N. S. MUCCILLO^{II}; REGINALDO MUCCILLO^{II}. **Directions of the industrial development of the solid oxide fuel cells technology**, Quím. Nova vol.30 no.5. 2007

[21] STEKCORPORATION. Disponível em: <http://www.ztekccorporation.com/images/art_tech01.jpg> acessado em maio/2016.

[22] HAILE,S. M., 2003, "**Fuel Cell Material and Components**". Acta Materialia, v.51, pp. 5981-6000.

[23] MATERIALS FOR ELECTRICAL AND ELECTRONIC ENGINEERING, **Solid Oxide Fuel Cell: Modeling and Simulation**, Disponível em:< https://www.iam.kit.edu/wet/english/3014_3406.php > acessado em maio/2016.

[24] STEFANELLI; EDUARDO, 2012, **Célula a Combustível - energia elétrica a partir do hidrogênio**. Disponível em: <<http://www.stefanelli.eng.br/webpage/celula-combustivel/celula-a-combustivel.html>> acessado em maio/2016

- [25] H. K. WOODWARD, **A performance based multi-process cost model for solid oxide fuel cells**, Dissertação de Mestrado, Worcester Polytechnic Institute (2003).
- [26] A. C. NASCIMENTO, N. D. S. MOHALLEM, **Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido**. Cerâmica 55 (2009). P. 46-52
- [27] W. Z. ZHU, S. C. DEEVI, **Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido**. 362 (2003). p.228.
- [28] CENTER FOR FUNCTIONAL NANOSTRUCTURES, **Reaction Kinetics of Nanostuctured SOFC Cathodes**. Disponível em: <<https://www.cfn.kit.edu/653.php>> acessado em maio/2016.
- [29] WILLIAMS, M. C.; Fuel Cell Handbook, 6th ed., **U. S. Department of Energy: West Virginia, EG&G Technical Services, Inc.; 2002**.
- [30] FERREIRA, R. **Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada**, 2011, p.8-10.
- [31] MARCOS A. S; MARCELO F. A; RAIGENIS P. F; JAIME S. B. **Preparação e avaliação de célula a combustível do tipo PaCOS unitária com ânodo a base de níquel e cobalto**. Matéria (Rio J.) vol.12 no.1 Rio de Janeiro 2007
- [32] M. M. G. CUENCA, **Novel Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells**, Tese de Doutorado, Un. Twente, Holanda (2002).
- [33] TIAN, C.; CHAN, S.-W. **Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic ceo2 doped with y2o3**. Solid State Ionics, v. 134, p. 89–102, 2000.
- [34] MACEDO, D. A. **Síntese e caracterização de nanopós La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0,15 e 0,22) e filmes cerâmicos para células a combustível de óxido sólido**. 97f. 2009. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal/RN.
- [35] SHAIKH, A. P. S. MUCHTAR, A. SOMALU, M. R. **A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. v. 51. 2015. p. 1 – 8.
- [36] MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A. **Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria**. Solid State Ionics, v. 129, p. 63–94, 2000.
- [37] ETSSELL, T. H.; FLENGAS, S. N. **The electrical properties of solid oxide electrolytes**. Chemical Reviews, v. 70, n. 3, p. 339–376, 1970.

- [38] ADACHI, G. ya; IMANAKA, N. **The binary rare earth oxides.** *Chem. Rev.*, v. 98, p.1479–1514, 1998.
- [39] J. B. GOODENOUGH, ANN. **Oxide-Ion Electrolytes** *Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 91.
- [40] D. Z. DE FLORIO, F. C. FONSECA , E. N. S. MUCCILLO, R. MUCCILLO. **Ceramic materials for fuel cells.** *Cerâmica* 50 (2004) 275-290
- [41] SKINNER, S. J.; KILNER, J. A. **Oxygen ion conductors.** *Materials Today*, v. 6, n. 3, p. 30–37, 2003.
- [42] PRABHAKARAN, K.; JOSEPH, J.; GOKHALE, N.M.; SHARMA S.C.; LAL, R. **Sucrose combustion synthesis of $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \leq 0,2$) powders.** *Ceramics International*, v.31, p.327, 2005.
- [43] **QUIM. NOVA**, Vol. 30, No. 5, 1339-1346, 2007.
- [44] KRÖGER, F. A.; VIN, H. J. **Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids.** New York: Academic Press Inc, 1956.
- [45] NAIK, I. I.; TIEN, T. Y. **Small-polaron mobility in nonstoichiometric cerium dioxide.** *J. Phys. Chem. Solids*, v. 39, p. 311–315, 1978.
- [46] MUCCILLO, E. N. S. **Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão.** *Cerâmica*, v. 54, p. 129–144, 2008.
- [47] CROCHEMORE, G. B.; ANTUNES, F. C.; SOUZA, D. P. F. **Propriedades elétricas e microestrutura de céria dopada com Gd^{+3} e Y^{+3} para aplicação como eletrólitos em pilhas a combustível.** *Revista Matéria*, v. 13, n. 3, p. 495–511, 2008.
- [48] FERREIRA, R. **Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada,** p,33, 2011.
- [49] PEREZ-COLL, D.; SANCHEZ-LOPEZ, E.; MATHER, G. C. **Influence of porosity on the bulk and grain-boundary electrical properties of Gd-doped ceria.** *SOLID STATE IONICS*, 181, n. 21-22, p. 1033–1042, JUL 26 2010.
- [50] SHA, X. et al. **Influence of the sintering temperature on electrical property of the $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ electrolyte.** *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 433, n. 1-2, p. 274–278, MAY 16 2007.
- [51] TSCHÖPE, A.; SOMMER, E.; BIRNINGER, R. **Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide i. experiments.** *Solid State Ionics*, v. 139, p. 255–265, 2001.

- [52] CHRISTIE, G.; BERKEL, F. van. **Microstructure - ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes**. Solid State Ionics, v. 83, p. 17–27, 1996.
- [53] L.KANG, S.-J. **Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure**. [S.I.]: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [54] YAN, D. et al. **Electrical properties of grain boundaries and size effects in samariumdoped ceria**. JOURNAL OF POWER SOURCES, 195, n. 19, p. 6486–6490, OCT 1 2010.
- [55] DING, D. et al. **Electrical properties of samaria-doped ceria electrolytes from highly active powders**. ELECTROCHIMICA ACTA, 55, n. 15, p. 4529–4535, JUN 1 2010.
- [56] PEREZ-COLL, D. et al. **Grain boundary conductivity of Ce(0.8)Ln(0.2)O(2-delta) ceramics (Ln = Y, La, Gd, Sm) with and without Co-doping**. ELECTROCHIMICA ACTA, 51, n. 28, p. 6463–6469, SEP 15 2006.
- [57] KILNER, J. **Fast anion transport in solids**. Solid State Ionics, v. 8, n. 3, p. 201–207, 1983.
- [58] EGUCHI, K. et al. **Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells**. Solid State Ionics, v. 52, n. 1-3, p. 165–172, 1992.
- [59] HWANG, C.-C. et al. **Combustion synthesis of nanocrystalline ceria (CeO₂) powders by a dry route**. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B-SOLID STATE MATERIALS FOR ADVANCED TECHNOLOGY, 132, n. 3, p. 229–238, AUG 15 2006.
- [60] BOSKOVIC, S. B. et al. **Doped and Co-doped CeO₂: Preparation and properties**. CERAMICS INTERNATIONAL, 34, n. 8, p. 2001–2006, DEC 2008.
- [61] SOUZA, E. C. C.; MUCCILLO, E. N. S. **Effect of solvent on physical properties of samaria-doped ceria prepared by homogeneous precipitation**. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 473, n. 1-2, p. 560–566, APR 3 2009.
- [62] CHINARRO, E.; JURADO, J. R.; COLOMER, M. T. **Synthesis of ceria-based electrolyte nanometric powders by urea-combustion technique**. JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, 27, n. 13-15, p. 3619–3623, 2007.
- [63] MORI, T. et al. **Oxide ionic conductivity and microstructures of Sm- or La-doped CeO₂-based systems**. SOLID STATE IONICS, 154, n. Part B Sp. Iss. SI, p. 461–466, DEC 2002.
- [64] DUDEK, M. et al. **Electrical and mechanical properties of CeO₂-based electrolytes in the CeO₂-Sm₂O₃-M₂O₃ (M=La,Y) system**. SOLID STATE IONICS, 179, n. 1-6, p.164–167, MAR 31 2008.

- [65] PUROHIT, R. et al. **Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion.** MATERIALS RESEARCH BULLETIN, 36, n. 15, p. 2711–2721, DEC 1 2001.
- [66] LI, B. et al. **Electrical properties of ceria co-doped with sm³⁺ and nd³⁺.** Journal of Power Sources, v. 195, p. 969–976, 2010.
- [67] SOUSA, V.C. **Síntese de pós por reação de combustão para obtenção de varistores de ZnO.** Tese de Doutorado – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- [68] TARRAGÓ, D.P.; MALFATTI, C.F.; SOUSA, V.C. Síntese e caracterização de La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x=0,1) visando sua aplicação como cátodo em células a combustível de óxido sólido (SOFC). In: **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Anais, p.1613, 2010.
- [69] TYAGI, A.K.; CHAVAN, S.V.; PUROHIT, R.D. **Visit to the fascinating world of nano-ceramic powders via solution-combustion.** Indian Journal of Pure and Applied Physics, v.44, p.113, 2006.
- [70] PRABHAKARAN, K.; JOSEPH, J.; GOKHALE, N.M.; SHARMA S.C.; LAL, R. **Sucrose combustion synthesis of La_xSr_(1-x)MnO₃ (x≤0,2) powders.** Ceramics International, v.31, p.327, 2005.
- [71] BANSAL, N.P.; ZHONG, Z. **Combustion synthesis of Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{3-x} and La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{3-x} nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes.** Journal of Power Sources, v.158, p.148, 2006.
- [72] JAIN, S.R.; ADIGA, K.C.; PAI VERNEKER, V.R. **A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures.** Combustion and Flame, v.40, p.71, 1981.
- [73] SINGH, K.; ACHARYA, S. A.; BHOGA, S. S. **Glycine-nitrates combustion synthesis and properties of nano-sized Ce_{1-x}Gd_xO_{2-delta} solid solution for solid oxide fuel cell viewpoint.** INDIAN JOURNAL OF ENGINEERING AND MATERIALS SCIENCES, 13, n. 6, p. 525–530, DEC 2006.
- [74] PRASAD, D. H. et al. **A significant enhancement in sintering activity of nanocrystalline Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} powder synthesized by a glycine-nitrate-proces.** Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 11, No. 2, pp. 176~183 (2010)
- [75] FERREIRA, R. **Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada,** p,31, 2011.