

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA CÉRIA DOPADA
COM GADOLÍNIO PARA USO EM CÉLULAS
COMBUSTÍVEIS

Mario Godinho Junior*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Dr. Edson Roberto Leite

*** bolsista CNPQ**

**São Carlos – SP
2007**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

G585sc

Godinho Junior, Mario.

Síntese e caracterização da céria dopada com gadolínio para uso em células combustíveis / Mario Godinho Junior. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

84 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Sólido iônico condutor. 2. Cerâmica. 3. Eletrólito sólido. 4. SOFC. 5. Coprecipitação. I. Título.

CDD: 546.5 (20^a)

“Todas mudanças que ocorrem em nossas vidas são para o nosso bem”

A minha querida esposa, Rosana e as nossas filhas Camila e Julia, as quais nos trazem muitas alegrias.

Aos meus pais, Mario e Marina, que
são o alicerce do meu caráter.

A minha irmã Izabel e ao meu irmão
Marcelo, pelo amor e
companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Todos os meus agradecimentos ao Senhor DEUS, pela saúde e pelas oportunidades na vida.

Em especial ao Prof. Dr. Edson R. Leite e Prof. Dr. Elson Longo pela credibilidade depositada em mim, e pela exemplar orientação ao longo da execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José A. Varela pelas relevantes discussões.

Aos amigos do LIEC.

Aos estimados amigos do Departamento de Química da UFSCar.

Aos amigos da cidade de São Carlos.

Em especial ao meu primo-irmão Marinho, meu companheiro desde a infância.

Aos técnicos: Ademir, Daniela, João, Ismael, Madalena e Rorivaldo pela competência na realização dos seus trabalhos.

As funcionárias da secretária de Pós-Graduação: Ariane, Cris e Luciana.

À agência de fomentos CAPES pela bolsa concedida. Às agências de fomentos FAPESP-CEPID e CNPq pelos recursos para manutenção do laboratório.

A tudo e a todos, meus sinceros e humildes agradecimentos.

LISTA DE ABREVIATURAS

CGO	Céria dopada com Gadolínio
CCOS	Célula a Combustível de Óxido Sólido
CSO	Céria Dopada com
TG/ATD	Termogravimetria /Análise termo-diferencial
DRX	Difração de raios X
LIEC	Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
nm	Nanômetro
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta e do Visível.
ppt	Precipitação
pp	Precusores poliméricos

LISTA DE TABELAS

- TABELA 4.1 Tamanho de cristalito da ceria pura calculado pela equação de Scherrer 31
- TABELA 4.2 Cálculo de Tamanho de Cristalito, em nanômetros, utilizando a equação de Scherrer das amostras de céria dopada com 20% de gadolínio. 37
- TABELA 4.3 Área Superficial determinada por BET 37
- TABELA 4.4 Tamanho médio de cristalito das amostras com diferentes quantidades de gadolínio sintetizado pelo método dos precursores poliméricos. 47
- TABELA 4.5 Área superficial por BET das amostras com diferentes quantidades de gadolínio sintetizado pelo método dos precursores poliméricos. 48
- TABELA 4.6 Tamanhos de cristalitos das amostras obtidas pelos métodos dos precursores poliméricos e de coprecipitação. 54
- Tabela 4.7:** Temperatura de sinterização das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos com diferentes 66

quantidades de gadolínio.

Tabela 4.8 Energia de ativação da céria dopada com diferentes 70
porcentagem de gadolínio sintetizadas pelo método dos
coprecipitação, considerando as condutividades inter e
intragranular.

Tabela 4.9 Energia de ativação da céria dopada com diferentes 71
porcentagem de gadolínio sintetizadas pelo método de
precursores poliméricos considerando as
condutividades inter e intragranular.



LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1	Estrutura da céria, onde as esferas vermelhas representam os sítios de cátions de cério e as esferas azuis os sítios de ânions de oxigênio	1
FIGURA 1.2	Princípio de funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido (CCOS)	3
FIGURA 1.3	Esquema de uma CCOS planar	4
FIGURA 1.4	Variação da energia potencial iônica ao longo do caminho de difusão.	7
FIGURA 1.5	Ilustração dos planos com atividade catalítica de nanofitas	11
FIGURA 1.6	Reação do método dos precursores poliméricos	12
FIGURA 1.7	Estrutura do Ácido Cítrico	13
FIGURA 1.8	Esquema de síntese de óxidos genéricos pelo método dos precursores poliméricos.	15
FIGURA 3.1	Sistema convencional de hidrotermal	22
FIGURA 3.2	Sistema hidrotermal assistido por microondas	24
FIGURA 3.3	Desenho esquemático de um sistema de medida de impedância	28
FIGURA 4.1	Difratograma de raios X da fase CeO_2 pura, precipitada em álcool etílico com hidróxido de amônio e seca à $100^\circ C$ por 24 horas.	31
FIGURA 4.2	Difrações de raios X da fase $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$, formada em diferentes solventes à temperatura ambiente.	33
FIGURA 4.3	Difratograma da fase $Ce_{0,8} Gd_{0,2}O_2$ sintetizada pelo método de coprecipitação com hidróxido de amônio em água e seco à $100^\circ C$ por 24 horas.	34
FIGURA 4.4	Espectro de RAMAN de (a) CeO_2 (Aldrich) misturada com Gd_2O_3 (Aldrich) a temperatura ambiente, e das fases (b) CeO_2 e (c) $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$ obtidas por coprecipitação neste trabalho a temperatura ambiente.	35
FIGURA 4.5	Espectros FT-Raman ampliados na região de 250 –	36

FIGURA 4.6	Imagem de microscopia de Transmissão de alta resolução da céria dopada com gadolínio	38
FIGURA 4.7	Curvas de TG/DTA das amostras sintetizadas em: (a) água com ultra som de baixa potência e com razão de aquecimento de 5° C/min (b) água com agitação magnética com razão de aquecimento 10C/min.	40
FIGURA 4.8	Análise de EDX da Ce _{0,85} Gd _{0,15} O _{2-x} na região 1 e 2.	42
FIGURA 4.10	Difratograma de raios-X da fase Ce _{0,90} Gd _{0,10} O _{2-x} obtido a 600°C por 3 horas	43
FIGURA 4.11	Difratograma de raios-X da fase Ce _{0,85} Gd _{0,15} O _{2-x} obtido a 600°C por 3 horas	44
FIGURA 4.12	Difratograma de raios-X da fase Ce _{0,80} Gd _{0,20} O _{2-x} obtido a 600°C por 3 horas	44
FIGURA 4.13	Difratogramas das amostras com 10% de Gd sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos	45
FIGURA 4.14	Difratogramas das amostras com 15% de Gd sintetizadas pelos método precursores poliméricos	46
FIGURA 4.15	Difratogramas das amostras com 20% de Gd sintetizadas pelos método precursores poliméricos	47
FIGURA 4.16	Imagens de transmissão das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos	49
FIGURA 4.17	Imagens de MET das amostras de CGO obtidas em sistema hidrotermal aquecidos convencionalmente	50
FIGURA 4.18	CGO obtidas em sistema hidrotermal aquecido por microondas.	52
FIGURA 4.19	Tamanho de cristalito da CGO sintetizada pelos métodos de coprecipitação e precursores poliméricos.	53
FIGURA 4.20	Curva de dilatométrica com razão de aquecimento de 10° C/min. a) retração x temperatura e b) d(ΔL/Lo) x T.	55
FIGURA 4.21	Micrografias de FEG do pó calcinado a 800°C por 2h.	56
FIGURA 4.22	Micrografia de FEG da pastilha a verde com prensagem isostática.	56

FIGURA 4.23	Gráfico de retração linear x temperatura das amostras a diferentes razões de aquecimento.	58
FIGURA 4.24	Taxa de retração linear ($[d\Delta L/L_0]/dT$) em função da temperatura, a várias razões de aquecimento, para o CGO calcinado a 700°C, for 3 h.	58
FIGURA 4.25	Partículas aglomeradas sinterizadas a 850°C/3h	60
FIGURA 4.26	Densificação e empescoçamento das partículas menores com conseqüente abertura de lacunas.	60
FIGURA 4.27	Temperatura de máxima retração linear em função da razão de aquecimento para ambos os picos , P ₁ e P ₂ .	61
FIGURA 4.28	Histograma de distribuição de tamanho médio de partícula e micrografias de FEG de amostras sinterizadas em microondas a 1250°C/1h com razão de 113°C/min.	62
FIGURA 4.29	a) Curva de retração das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos com 10, 15 e 20% de gadolínio. b) Derivadas das curvas de $\Delta L/L_0$ x temperatura.	64
FIGURA 4.30	Micrografia de FEG de amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos e sinterizadas a 1450°C por 4h.	65
FIGURA 4.31	Diagrama de impedância das amostras:a) CG15 precursores poliméricos a 300°C, b) CG15% coprecipitação a 350°C e c) CG15% coprecipitação a 400°C.	67
FIGURA 4.32	Diagramas de impedância do CG15 obtidos após tempo de estabilização de a) 30min e b) 5h.	69
FIGURA 4.33	Gráficos de Arrhenius das amostras sintetizadas por: coprecipitação.	70
FIGURA 4.34	Gráficos de Arrhenius das amostras sintetizadas por precursores poliméricos.	71

RESUMO

SÍNTESE DA CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNIO. A procura de novos materiais para o uso em células a combustíveis de óxido sólido, catalisadores de gases de exaustão de automóveis, catalisadores para o uso em reforma na obtenção de hidrogênio, bloqueadores de U.V. e biomateriais estão ligados ao uso da céria. Sendo assim, conhecer e controlar os métodos de síntese, nanoestrutura, condutividade iônica de oxigênio são de suma importância para explicar ou prever essas propriedades. Nesse trabalho, a síntese da céria dopada com gadolínio realizada à temperatura ambiente, bem como a síntese pelo método dos precursores poliméricos foi utilizada comparativamente para estudar a eficácia destes métodos de síntese, na obtenção de partículas da ordem de nanômetros. As técnicas para caracterização dos materiais incluem Difração de raios-X, Espectroscopia de RAMAN, Análise Térmica, Área Superficial Específica (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia de Impedância. Através dos resultados obtidos foi possível evidenciar a formação da fase de $Ce_{1-x}Gd_xO_{1.9-\delta}$ à temperatura ambiente, através do método de coprecipitação e apesar da formação de alguns aglomerados, a homogeneidade da microestrutura final foi controlada através do estudo em que se utiliza diferentes taxas de aquecimento. A obtenção de uma morfologia diferente da convencional, no caso nanofitas, foi possível através do processamento em um sistema hidrotermal com aquecimento por microondas. O eletrólito com partículas sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos demonstrou uma maior condutividade intrínseca, sendo este o mais indicado para o uso em células combustíveis.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE DOPED CERIA WITH GADOLINIUM. The search for new materials for the development of catalysts, ultraviolet blockers, biomaterials and solid oxide fuel cell as alternative clean energy sources can be directly related to the use of cerium oxide or ceria (CeO_2). However, understanding and controlling the synthesis methods, the structural characteristics, as well as some properties, as for instance, the oxygen ionic conductivity of this material, are of great importance to explain or foresee such applications. In this work, the synthesis of the doped ceria with gadolinium performed at room temperature, as well as the polymeric precursor method, have been comparatively used to study the effectiveness of these methods to obtain nanometer order particles. The characterization techniques were X-Ray Diffraction, Raman Spectroscopy, Thermal Analysis, Specific Superficial Area, Scanning Electron Microscopy, Transmission Electronic Microscopy and Impedance Spectroscopy. From obtained results it was possible to evidence the formation of the $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1.9-\delta}$ phase at room temperature by the coprecipitation method and despite the formation of some agglomerated particles, the homogeneity of the final microstructure was controlled through the study that employed different rate heatings. The attainment of an alternative morphology, for instance nanoribbon, was possible through processing in a hydrothermal system with microwave heating. The electrolyte with particles synthesized by the polymeric precursor method demonstrated a higher intrinsic conductivity, which is the most indicated method for the use in fuels cells.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Estrutura Cristalina	1
1.2	Céria em Células a Combustíveis.	2
1.3	Mecanismo de condução iônica de um eletrólito sólido	6
1.4	Céria em Catalisadores	9
1.5	Céria Biomateriais	11
1.6	Métodos de Síntese	11
1.7	Precusores Poliméricos	11
1.8	Precipitação	15
1.9	Influência das condições de precipitação	16
2	OBJETIVOS	19
3	PARTE EXPERIMENTAL	21
3.1	Síntese por coprecipitação	21
3.2	Síntese pelo método dos precursores poliméricos	21
3.3	Processamento de amostras sintetizadas por coprecipitação utilizando um sistema hidrotermal com aquecimento convencional.	22
3.4	Processamento de amostras sintetizadas por coprecipitação utilizando um sistema hidrotermal com aquecimento por microondas.	24
3.5	Procedimento para Sinterização	26
3.6	Difração de Raios X	26
3.7	Espectroscopia Raman	26
3.8	Área Superficial por BET	27

3.9	Termogravimetria e Análise térmica diferencial (TG/ATD)	27
3.10	Propriedades Elétricas	27
3.11	Microscopia Eletrônica de Varredura	28
3.12	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	Caracterizações das Fases	31
4.2	Coprecipitação	31
4.3	Método dos Precursores Poliméricos	43
4.4	Processamento das partículas de CGO utilizando um sistema hidrotérmico aquecido convencionalmente.	50
4.5	Processamento das partículas de CGO utilizando um sistema hidrotérmico aquecido por microondas	51
4.6	Comparação do tamanho de cristalito dos métodos de síntese.	53
4.7	Sinterização das amostras obtidas pelo método de coprecipitação.	54
4.8	Sinterização das amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos.	63
4.9	Estudos de impedância.	66
5	Conclusões.....	75
6	Sugestões para trabalhos futuros	77
7	Referências Bibliográficas.....	79

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. Estrutura Cristalina

O elemento cério é o mais abundante entre os elementos terras raras, perfazendo aproximadamente 0.0046% da crosta terrestre. O cério tem dois estados de oxidação, +3 e +4, sendo o mais comum o óxido de cério IV (CeO_2) também conhecido como céria (CeO_2) que tem estrutura cúbica do tipo fluorita, FIGURA 1.1. Entre as várias aplicações podemos citar algumas como: eletrólito de células a combustíveis, catalisador, material biocompatível (biomaterial), bloqueadores de U.V., aditivo na fabricação de vidro (2–4% CeO_2) para proteção de materiais sensíveis a luz, abrasivos, cobertura para proteção de metais, sensor de gás, bombas de oxigênio e suporte catalítico para sistema de exaustão de automóveis¹

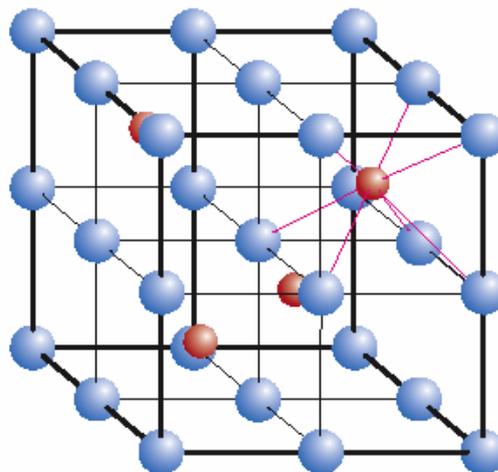


FIGURA 1.1: Estrutura da céria, onde as esferas vermelhas representam os sítios de cátions de cério e as esferas azuis os sítios de anions de oxigênio².

O óxido de gadolínio possui também uma estrutura cúbica e sua introdução na estrutura cristalina do óxido de cério ocorre de acordo com a seguinte equação:



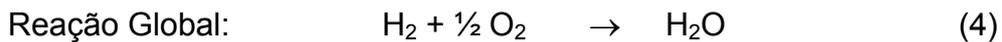
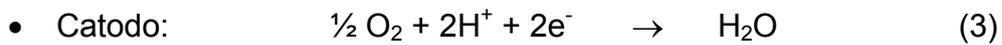
Onde, de acordo com a notação de Kröger e Vink³, Gd'_{Ce} representa a substituição do íon Ce^{4+} por um íon Gd^{3+} , O^x_{o} representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina, e V_{o} é a vacância de oxigênio duplamente ionizada.⁴

Para solução sólida a densidade teórica do $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ com parâmetros de rede: 0,5420 nm e 0,5422 nm, é igual a $7,25 \text{ g.cm}^{-3}$.^[4]

1.2. Céria em Células a Combustíveis.

O interesse no desenvolvimento de células a combustíveis é devido à busca de fontes alternativas de energia limpa, ajudando no combate do aquecimento global. Alguns tipos de geração de energia agredem o meio ambiente e outros poluem muito pouco ou nada o meio ambiente, sendo esses últimos considerados assim como geradores de energia limpa. Uma das formas alternativas de geração de energia elétrica são as células a combustível de muito baixo ou nenhum impacto ambiental, onde a energia química de um combustível (ex.- hidrogênio) quando associado ao oxigênio é convertida em eletricidade em corrente contínua de baixa tensão e tendo como produto de reação a água. O princípio de funcionamento é o seguinte: o hidrogênio é oxidado no anodo liberando elétrons que são conduzidos para o catodo através de um circuito elétrico, onde então íons O^{2-} são produzidos e conseguinte

conduzidos através do eletrólito sólido, por condução iônica, até o anodo onde são associados com os íons H^+ formando H_2O e também gerando assim uma corrente contínua ou seja:



A FIGURA 1.2, a seguir, ilustra o princípio de funcionamento de uma célula a combustível.

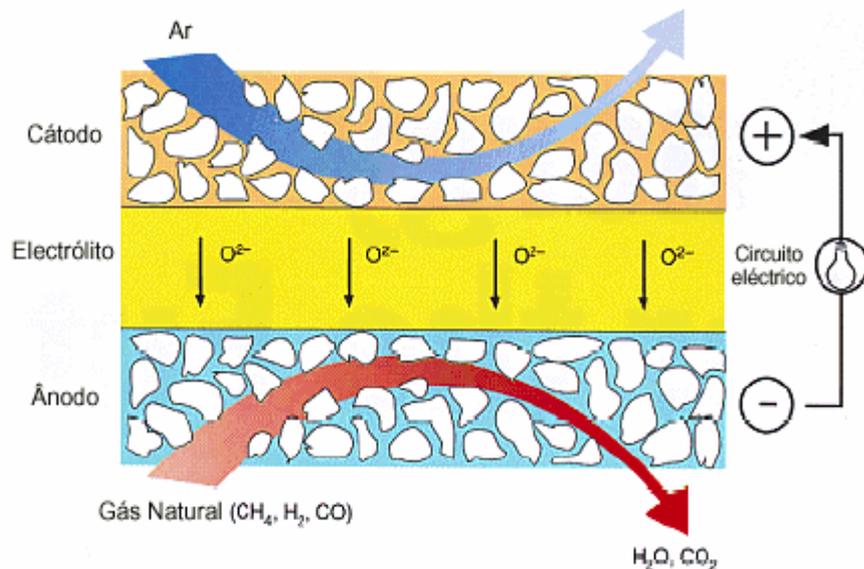


FIGURA 1.2: Princípio de funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido (CCOS) [5]

Existem vários tipos de dispositivos ou formas de células combustíveis de óxido sólido (CCOS): planares, cilíndricas, tubulares, etc e os principais componentes são: catodo, eletrólito, anodo e interconectores (ou placa separadora) como descrito na FIGURA 1.3.

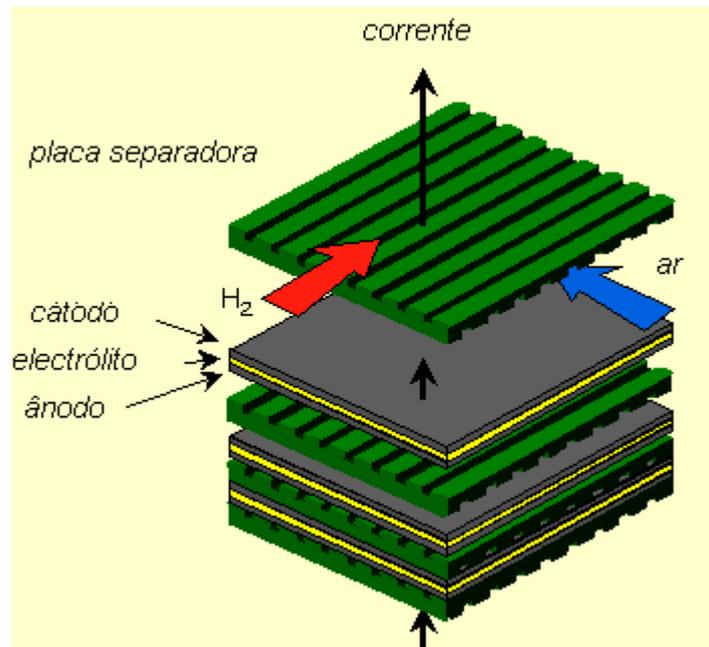


FIGURA 1.3: Esquema de uma CCOS planar

Esses eletrólitos sólidos à base de céria têm chamado a atenção devido à possibilidade de ser usado em células combustíveis para operação em temperaturas intermediárias (450°C - 600 °C)^{6,7,8}. A vantagem na utilização de temperatura mais baixa de operação é considerada como aumento na vida útil e também redução dos custos do sistema. Tanto a CGO como $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ tem-se mostrados promissores como eletrólitos sólidos para operação em temperaturas intermediárias, exibindo uma alta condutividade iônica típica^[9]. A substituição do Ce 4+ por íons trivalentes das terras raras, promove a criação de vacâncias aniônicas para manter o equilíbrio de cargas.

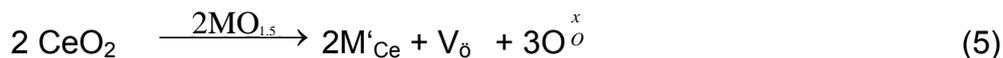
Os eletrólitos sólidos utilizados em células a combustíveis são membranas altamente densas e seletivamente condutoras de íons oxigênio. A condutividade iônica, a estabilidade de fases e outras propriedades dos condutores de íons oxigênio são dependentes das características físicas e

químicas tanto dos materiais de partida quanto do produto sinterizado. Numa estrutura típica fluorita os números de coordenação do íon oxigênio e do cátion da matriz (Ce, Zr, Hf ou Th) são 4 e 8, respectivamente ¹⁰. A dopagem da matriz com cátions de menor valência induz à criação de vacâncias de oxigênio, para efeito de compensação de carga, por esse motivo a condutividade pode variar de acordo com o tipo e concentração de dopante¹¹. No caso de soluções sólidas, ocorre com frequência que a célula unitária sofre uma contração ou uma expansão com a mudança de composição.

Segundo Dikmen et al¹² a condutividade iônica, bem como a estabilidade térmica são muito dependentes do tipo e da concentração do dopante.

Pelo fato desse tipo de eletrólito utilizar gases como combustível e oxidante, na fabricação dos eletrólitos é desejada cerâmica altamente densa, a qual possibilita maior eficiência na conversão do combustível em energia e impede a passagem de gases para o outro lado do dispositivo. Fatores que influenciam uma boa densificação são: geometria, tamanho de partícula e dopantes os quais estão diretamente ligados aos métodos de síntese.

Cerâmicas a base de céria tem uma boa propriedade de condução seletiva de íons oxigênio, quando submetidas a uma temperatura próxima a 500°C. A condução é dada pela existência de vacâncias de oxigênio provocada por defeitos nesse material. A inserção de dopantes com valência próxima (M^{x-1}) a do íon a ser substituído e também com raio iônico próximo ($\pm 15\%$ do íon substituído) gera um certo número de vacâncias que vão contribuir para uma maior condução iônica no material comparado ao mesmo material sem dopante, por exemplo:¹²



1.3. Mecanismo de condução iônica de um eletrólito sólido

A condutividade dos íons oxigênio nos eletrólitos sólidos é observada quando existe uma dissociação de moléculas de oxigênio em um lado da célula (catodo) de acordo com :



Em que usualmente a pressão parcial de oxigênio $p(\text{O}_2)$ é mais alta. No lado oposto da célula (anodo) ocorre uma reação eletroquímica inversa à equação (6) da forma :



Em que há a reconstituição da molécula de oxigênio ^{13,14,15}. A difusão dos íons O^{2-} é favorecida pela presença de algum tipo de defeito puntual (Schottky e Frenkel) na rede cristalina do material cerâmico.

O processo de condução dos íons oxigênio depende do mecanismo pelo qual a corrente elétrica flui através do sólido. O mecanismo de condução iônica nos eletrólitos sólidos pode ser entendido pelo modelo de salto de relaxação. Este modelo é baseado na idéia de que o transporte de íons móveis é fortemente influenciado pelas mútuas interações coulombianas repulsivas, onde os íons O^{2-} saltam somente para a posição (sítio) adjacente da rede cristalina energeticamente equivalente. Porém existem barreiras de energia

entre estes sítios vacantes e a migração dos íons O^{2-} só acontece quando estes íons, em um potencial efetivo, recebem energia suficiente para vencer estas barreiras. A FIGURA 1.4 mostra esquematicamente o mecanismo de condução iônica de um condutor genérico.

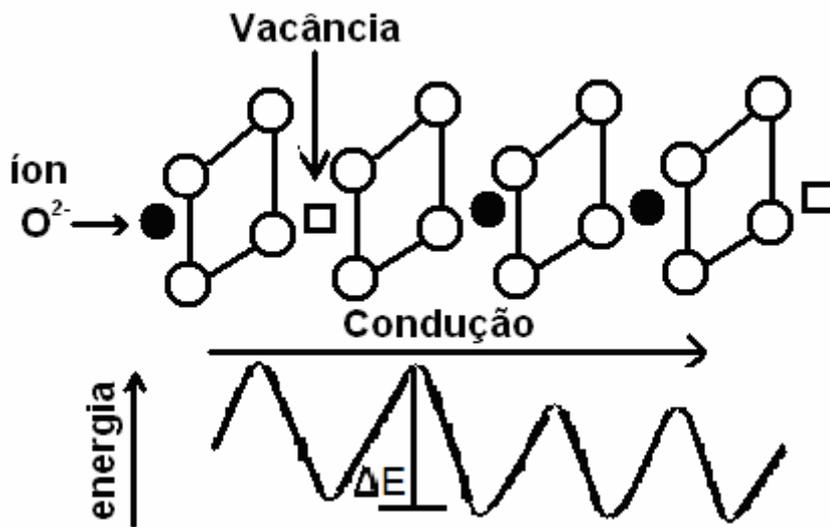


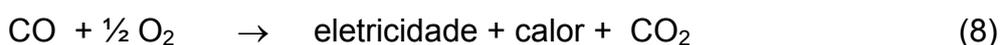
FIGURA 1.4: Variação da energia potencial iônica ao longo do caminho de difusão.

A vasta maioria de estudos com CCOS está concentrado no uso de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) como eletrólito sólido, que tem como necessidade uma temperatura de trabalho entre 700-1000°C. Já a céria dopada com gadolínia (CGO ou do inglês GDC) é uma alternativa de eletrólito sólido possibilitando uma menor temperatura de trabalho entre 500-650°C, o que representa uma diminuição nos custos de operação¹⁶.

O combustível mais utilizado para as células combustíveis é o hidrogênio o qual pode ser obtido em equipamentos chamados de reformadores que podem ser acoplados na célula a combustível tendo a função

de converter os hidrocarbonetos em mistura de hidrogênio e dióxido de carbono. Um exemplo de hidrocarboneto utilizado é na reforma do metano, o qual tem uma proporção de 4:1 de hidrogênio para cada carbono, e a catálise é realizada em temperaturas entre 550-700°C¹⁶.

O grande problema para a maioria das células a combustíveis é que na reforma dos combustíveis há a produção de CO que conseqüentemente contribuem no envenenamento do catalisador (ex. platina) utilizados na maioria dos tipos de células a combustíveis de baixa temperatura diminuindo assim em muito a vida útil da célula. As células a combustível de alta temperatura de funcionamento além de não utilizarem a platina como catalisador ainda permitem converter diretamente a energia química do CO em eletricidade, como na equação (8), não necessitando assim de equipamento auxiliar tão complexo.¹⁷. Além disso podem utilizar uma mistura dos combustíveis.



A substituição parcial do dopante gadolínio por óxidos trivalentes (co-dopagem) na céria dopada com gadolínio vem demonstrando um aumento na condutividade iônica dos CGO, como o caso do $\text{Ce}_{0,8} \text{Gd}_{0,2-x} \text{Sm}_x \text{O}_{1,9}$ através da associação de vacâncias¹⁸.

Além do gadolínio^{19,20,21,22,23,24}, outros dopantes como praseodímio²⁵, zircônia²⁶, ítria²⁷, alumínio²⁸ e samário^{29,30} são também utilizados na síntese de eletrólitos sólidos, apresentando a maior condutividade iônica de oxigênio com concentrações de 15% de dopante. Síntese

hidrotérmica de cerâmicas de céria dopada com gadolínio (GDC) e de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) foram estudadas por Swartz obtendo as fases de GDC e YSZ em temperaturas abaixo de 300°C e pressões menores que 15 MPa obtendo pós com área de superfície específica maiores que 100 m²/g .

Eletrólitos de Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x} (GDC) e Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x} (SDC) foram sintetizadas por Shaowu Zha pelo método de coprecipitação de oxalato em pH neutro (6.6-6.9), as fases foram obtidas a 750°C e alcançando uma maior condutividade iônica para a composição com x=0.15. Além do Sm e Gd, Wang et al sintetizou a céria dopada com praseodímio via coprecipitação por carbonato.

Um outro tipo de célula a combustível para funcionar com etanol e de concepção protônica foi desenvolvida no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), em São Paulo. Esse equipamento produz energia elétrica por meio de uma reação química entre o hidrogênio e o oxigênio e usa o etanol, de forma direta sem a necessidade do reformador. ³¹

Com o aperfeiçoamento e conseqüentemente um futuro barateamento nos métodos de produção, a substituição dos eletrólitos sólidos atuais por eletrólitos sólidos com uma maior condutividade iônica de oxigênio que tenham uma temperatura de trabalho abaixo de 400°C, essas células num futuro próximo, poderão ser utilizadas em indústrias, casas e carros.

1.4. Céria em Catalisadores

É de interesse mundial o desenvolvimento de novos catalisadores mais eficientes para redução da emissão de gases como CO, de hidrocarbonetos e NOx provenientes da exaustão de automóveis e que tenham

boa eficiência em temperaturas baixas próximas de 200°C . Materiais a base de céria tem a capacidade de estocagem de oxigênio realçando o seu uso com catalisadores devido a propriedade de ser reduzido (OSC – em inglês). Uma alternativa como suporte para catalisadores é a $Ce_{1-x}Ti_xO_2$ ($0 < x < 0.4$), onde a Ce e o Ti são redutíveis, e tem mostrado que íons Pt^{2+} podem ser substituídos na rede, mostrando uma alta taxa de oxidação do CO para CO_2 . Inúmeros catalisadores de Pt, Pd e Rh suportados em CeO_2/Al_2O_3 e CeO_2-ZrO_2 estão sendo estudados para redução de NO_x ^{32,33,34} . Em estudos com $NO + CO$ bem como $N_2O + CO$ utilizando Pd e $Rh/CeO_x/Al_2O_3$, Holles et al.³⁵ concluiu que a presença de vacâncias de oxigênio é crucial para dissociação de NO. Rao et al. ^{36,37} também mostrou a influencia de $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$ sobre N_2O formando N_2 por redução do Rh/CeO_2-ZrO_2 . Todos esses estudos referem-se à importância das vacâncias nos suportes óxidos desses catalisadores na conversão de NO ou N_2O em N_2 , ocorrendo em temperaturas acima de 300°C. Isso ocorre devido aos sítios ativos dos metais ocupados predominantemente por moléculas de CO e NO, assim a adsorção de N_2O com a posterior dissociação são dificultadas a baixas temperaturas. Entretanto, há uma necessidade de catalisadores para redução de NO_x a baixas temperaturas. Esses catalisadores tem alta atividade catalítica e 100% de seletividade de N_2 em reações de $NO + CO$ a baixas temperaturas.

Zhou et al.^[39] com estudos de microscopia de transmissão de alta resolução concluiu que os planos com maior atividade catalítica são predominantemente $\{001\}$ e $\{110\}$ em fitas de CeO_2 , ilustrado na FIGURA 1.5, ao invés do plano predominante e mais estável em nanopartículas irregulares que é o $\{111\}$. Conseqüentemente as fitas demonstram uma maior reatividade

na oxidação de CO em comparação a partículas irregulares (aproximadamente esféricas) ³⁸.

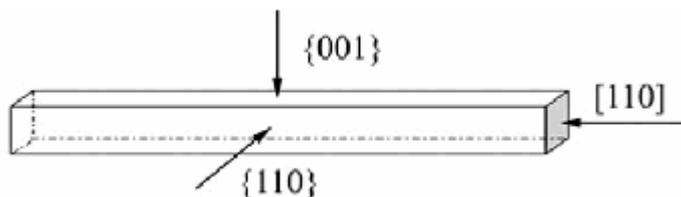


FIGURA 1.5: Ilustração dos planos com atividade catalítica de nanofitas ³⁹

O óxido de cério, além de ser utilizado como suporte de catalisadores em sua forma “pura” é também utilizado como catalisador na obtenção do carbonato dimetilico ⁴⁰:



1.5. Céria Biomateriais

Uma das mais novas investigações para aplicações da céria nanométrica está em sua biocompatibilidade com propriedade de agente anti-oxidante auto-catalítico utilizado contra doenças neurodegenerativas do sistema nervoso central e no reparo da coluna cervical. ⁴¹

1.6. Métodos de Síntese

Um problema muito sério no preparo das amostras de céria dopada com terras raras é a homogeneidade atômica das terras raras nas amostras, para solução desse problema existem vários métodos de síntese ⁴²., os de precipitação (por oxalato ⁴³, carbonatos ^{44,45}, peróxido ⁴⁶, hidróxido ³⁷),

Pechini⁴ e Precursor Polimérico (a partir do etileno glicol)⁴⁷ , complexação com ácido cítrico ⁴⁸ , de fluxo⁴⁹ , decomposição de um organometálico⁵⁰, hidrotermal¹²,etc. Dentre os métodos utilizados neste trabalho podemos melhor descrever:

1.7. Precursores Poliméricos

O método dos precursores poliméricos trata-se da formação de uma rede polimérica a partir de um poliálcool carboxílico com cátions de interesse distribuídos homogeneamente ao longo desta cadeia polimérica e que, quando calcinada, obtém-se um óxido estequiométrico. A fonte dos cátions é variada, podendo ser carbonatos, hidróxido, alcóxidos, nitratos ou cloretos, ou qualquer outro sal que assegure pureza, solubilidade em solução e fácil eliminação do ânion. A reação de poliesterificação ocorre entre o quelato citrato metálico e o etileno glicol quando da eliminação do solvente aquoso como descrito na FIGURA 1.6.

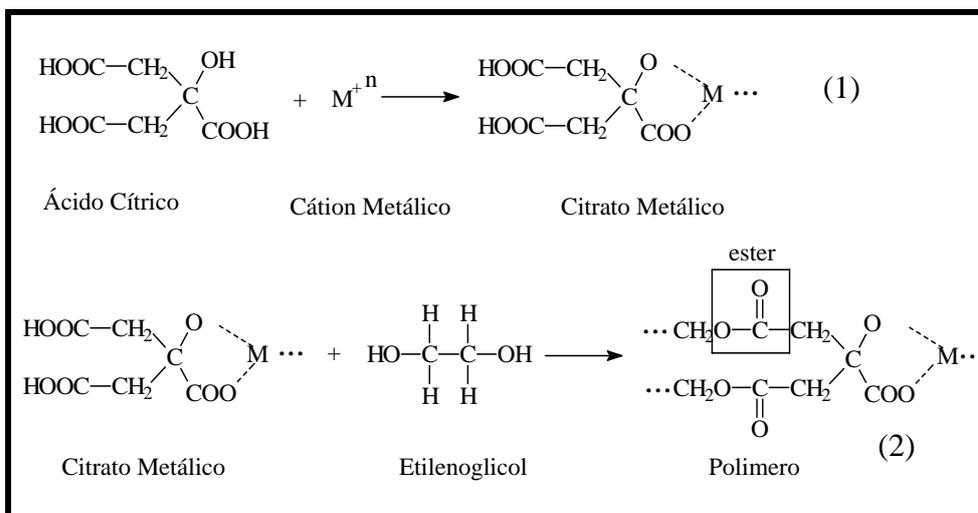


FIGURA 1.6: Reação do método dos precursores poliméricos⁵¹

Primeiro forma-se o citrato metálico em meio aquoso entre o ácido cítrico e o cátion metálico, como na equação (1) da FIGURA 1.6. Em seguida, da adição do etileno glicol e da eliminação da água por aquecimento, ocorre a poliesterificação, como descrito na equação (2) da FIGURA 1.6.

A estrutura do ácido cítrico é mostrada na FIGURA 1.7, para cada três moléculas de ácido cítrico presentes na solução inicial, uma permanece sem combinar com nenhum elemento e pode ser removida da mistura por evaporação ou decomposição. A formação dos complexos libera NO_3^- que fica livre para produzir ácido nítrico e vários óxidos de nitrogênio ⁵².

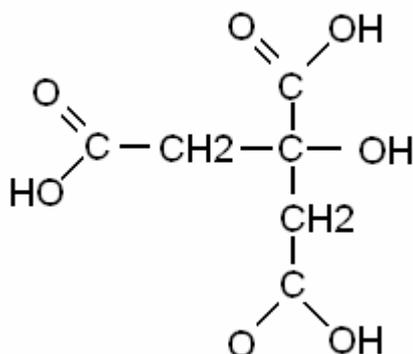


FIGURA 1.7: Estrutura do Ácido Cítrico⁵³

A técnica de complexação de cátions, quando comparada a outras técnicas de síntese similares, é simples, introduz menor quantidade de material orgânico, resultando em pequenas quantidades de carbono residual, e é adequada para a obtenção de cerâmicas densas.

Neste trabalho o método dos precursores poliméricos foi preferido a outros métodos de síntese, porque para os estudos propostos faz-se necessário obter o material nanoestruturado.

O método dos Precursores Poliméricos é um procedimento consagrado para síntese de diversos materiais. Esse método é baseado na quelação ou complexação de cátions metálicos por um ácido hidroxicarboxílico. Nesse trabalho, o processo de quelação ocorre quando os metais de interesse e o ácido cítrico, que faz a função do ácido hidroxicarboxílico, são misturados em água. O ácido cítrico coordena-se aos metais respeitando o número de ligantes que o metal aceita. A função do ácido cítrico na solução é manter a distribuição homogênea e aleatória dos cátions na solução, evitando qualquer segregação ou perda na estequiometria. Aliás, essa é uma das principais vantagens do método dos precursores poliméricos em relação a outros métodos existentes na literatura: a possibilidade de alto controle estequiométrico em nível molecular.

O método dos precursores poliméricos apresenta ainda outras vantagens, tais como alta homogeneidade do material obtido, obtenção de materiais nanométricos, facilidade para inserção de dopantes desejados. Outra vantagem, talvez a maior, é que as temperaturas requeridas para obtenção dos materiais são mais baixas comparadas a de mistura convencional de óxidos.

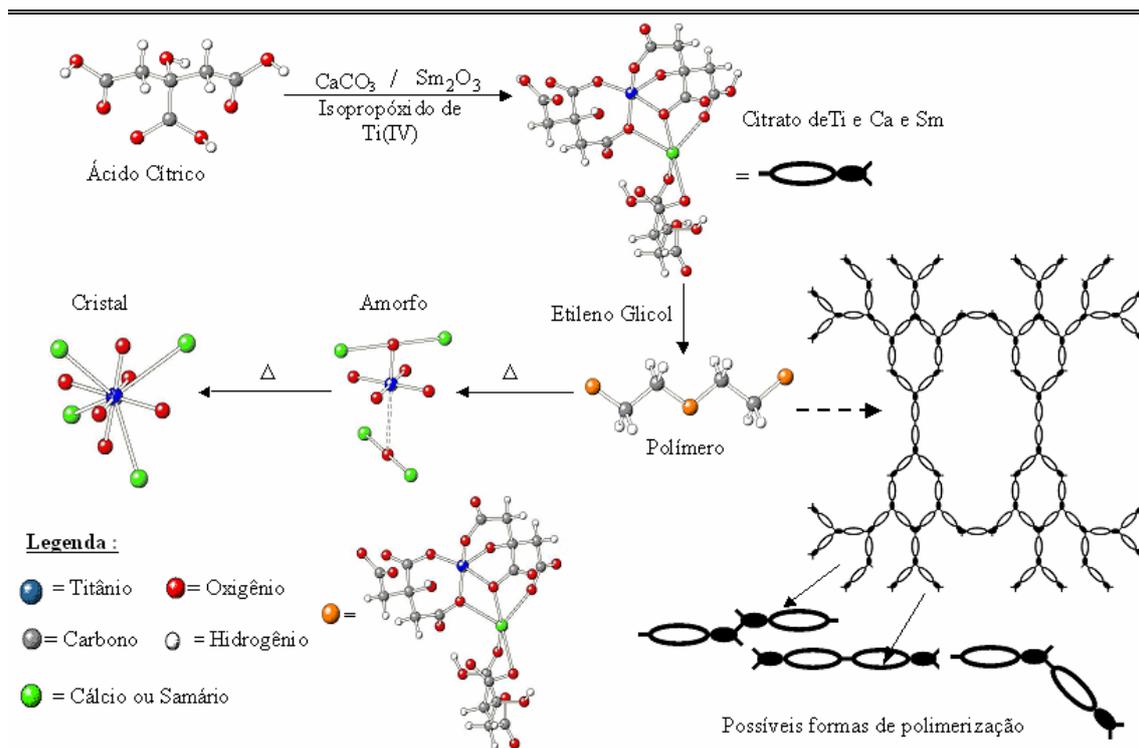


FIGURA 1.8: Esquema de síntese de óxidos genéricos pelo método dos precursores poliméricos.

Uma das desvantagens desse método é a grande presença de material orgânico, resíduos dos precursores com esqueleto carbônico utilizados durante a síntese, no material obtido. Tem-se então, uma fase inorgânica de interesse e uma fase orgânica que não interessa. Essa desvantagem do método pode ser facilmente contornada, uma vez que para eliminar a matéria orgânica pode-se submeter o pó obtido a um tratamento térmico à baixa temperatura (400 °C/3h).

1.8.Precipitação:

Na precipitação é necessário considerar 2 etapas : a nucleação e o crescimento de cristais. Os núcleos não são estáveis e crescem até atingirem

o tamanho das partículas coloidais e daí em diante, ou param de crescer neste estágio (como por exemplo o AgCl e $\text{Fe}(\text{OH})_3$) ou continuam a crescer como observado na precipitação do BaSO_4 . Por essa razão é necessário coagular as partículas coloidais para que possam ser filtradas.

1.9. Influência das condições de precipitação

O tamanho é o habito dos cristais, além de dependerem do precipitado em particular, dependem também das condições de formação do precipitado e do envelhecimento do mesmo.

As suspensões coloidais ocorrem como resultado de repulsões elétricas entre partículas que impedem a aglomeração. Estas repulsões surgem da presença de íons adsorvidos na superfície, o que irá causar a formação de uma dupla camada elétrica.

A camada adsorvida irá conter um excesso do íon precipitado que predomina na solução, enquanto que a camada do contra íon com cargas opostas para manter a neutralidade elétrica global da solução.

Outro fator importante é o envelhecimento do precipitado, que é definido como conjunto de transformações irreversíveis que ocorrem em um precipitado que se formou e é também chamado de digestão do precipitado. Durante este processo as partículas pequenas tendem a dissolver-se e a se reprecipitarem sobre a superfície dos cristais maiores (amadurecimento de Ostwald) visto que partículas pequenas são mais solúveis que as grandes.

Pode-se citar também que a coprecipitação pode acontecer de 2 maneiras : formação de solução sólida e adsorção na superfície ⁵⁴.

Na coprecipitação por formação de solução sólida, o íon “contaminante” ou diferente do íon em maior quantidade, é capaz de substituir o ânion ou cátion na rede cristalina do precipitado. Normalmente esta substituição ocorre com íons de tamanho próximos e mesma carga, por exemplo, PbSO_4 e BaSO_4 , mas pode envolver também os íons de tamanhos próximos e cargas diferentes.

A produção em larga escala necessita ser economicamente viável, por isso tem-se que escolher um método de produção simples e barato. A precipitação em meio aquoso é amplamente usado em processos industriais para produção de óxidos cerâmicos só que tende a formar aglomerados. A espécie utilizada como precursor é geralmente um hidróxido, que para obter o produto final é submetido a uma degradação por tratamento térmico. Nos pós nanoestruturados com aglomerados densos há muitos pontos de contatos entre as partículas primárias e a decomposição por tratamento térmico a baixa temperatura que permitem a difusão suficiente acontecer para produzir aglomerados. Aglomerados densos devem ser evitados durante o processo de precipitação se os pós processados estão sendo obtidos facilmente. O controle da morfologia dos aglomerados deve ser controlada pela reação química de precipitação.³⁷

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho foram:

- Sintetizar o eletrólito de CGO, utilizando-se as concentrações do dopante gadolínio de 0,10; 0,15 e 0,20 em mol em relação à céria, pelos métodos dos precursores poliméricos e por coprecipitação e a utilização de um sistema hidrotérmico
- Caracterizar os compostos obtidos
- Adquirir parâmetros para um estudo comparativo da morfologia e propriedades dos materiais cerâmicos obtidos, como as condutividades iônicas

PARTE

EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Síntese por coprecipitação

As amostras foram sintetizadas com estequiometria $Ce_{1-x} Gd_x O_2$ (onde $x = 0,1; 0,15$ e $0,2$) utilizando o método de coprecipitação. Este método consistiu no preparo de soluções utilizando diferentes solventes como água, etanol, etileno glicol e isopropanol onde foram dissolvidos o nitrato de cério (III) hexahidratado $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ - 99,9%- Aldrich e o nitrato de gadolínio (III) hexahidratado $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ - 99,9%- Aldrich. Nessas misturas sob agitação foi gotejado o hidróxido de amônio até completa precipitação em pH básico (adequado ao solvente).

Os precipitados foram lavados com água, secos à vácuo e deixados para envelhecimento ao ar durante 24h.

3.2. Síntese pelo método dos precursores poliméricos

As sínteses dos citratos de Cério e de Gadolínio foram feitas pelo método dos precursores poliméricos. O citrato de cério foi preparado através da dissolução de nitrato de cério (III) hexahidratado numa solução aquosa de ácido cítrico, na proporção de 1:3 metal/ácido, e da mesma forma foi feito o citrato de gadolínio, utilizando como precursor o óxido de gadolínio (III) dissolvido em ácido nítrico. Os citratos então foram misturados nas devidas proporções de dopagem sob agitação mecânica, e após alguns minutos é adicionado o etileno glicol na proporção em massa de 60:40 ácido cítrico/etileno glicol, para promover a reação de poliesterificação. Então a solução foi aquecida a $90^\circ C$ sob agitação mecânica para eliminação do

excesso de ácido nítrico(vapor alaranjado- NO_2) e também para concentrar a solução através da eliminação de água.

O poliéster é então levado a uma mufla sob aquecimento de 300°C durante 2 horas para a obtenção da resina sólida. A resina então foi triturada e calcinada na temperatura de 600°C para obtenção da fase cristalina.

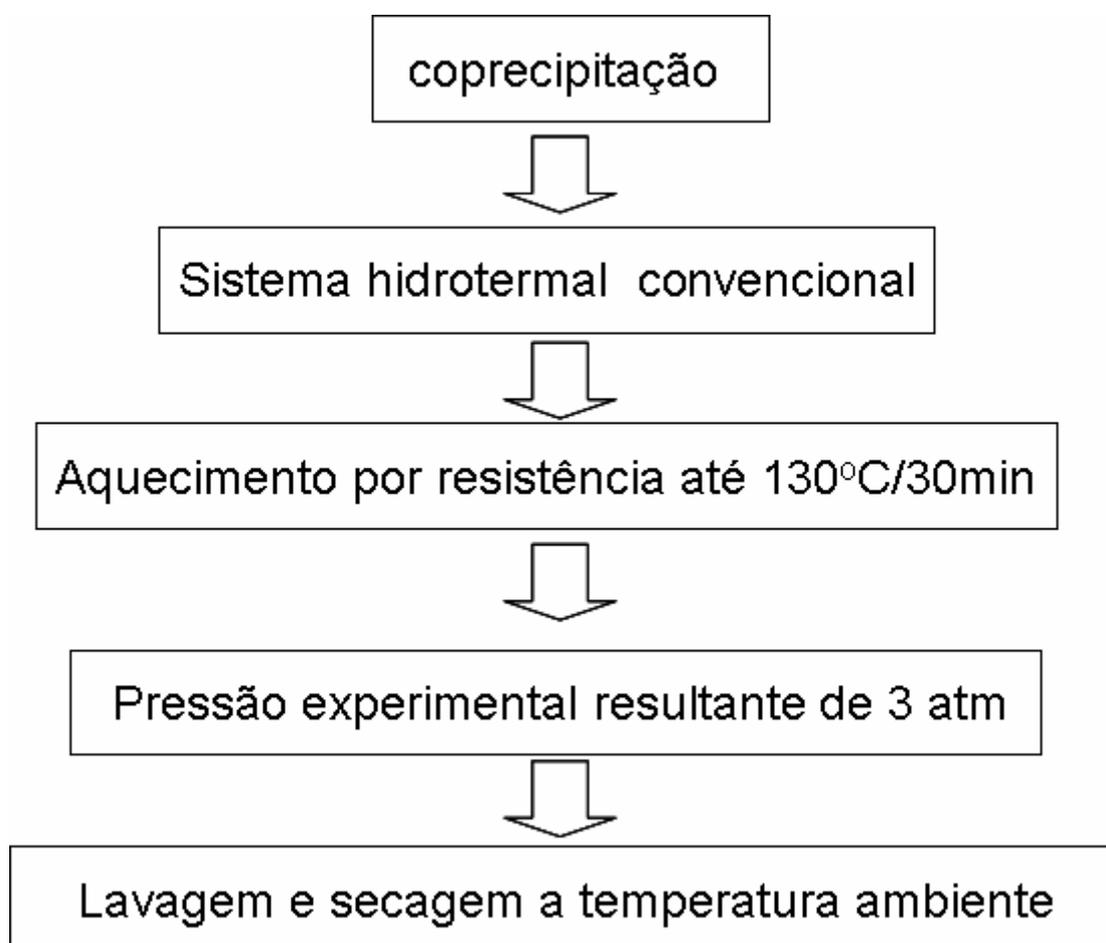
3.3.Processamento de amostras sintetizadas por coprecipitação utilizando um sistema hidrotermal com aquecimento convencional.

As soluções de CGO obtidas por coprecipitação e com estequiometria $\text{Ce}_{1,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$, foram colocadas dentro de um sistema de hidrotermal convencional (Figura 3.1) e aquecidas a 130°C por 30 min atingindo o sistema uma pressão experimental de 3 atm. O processamento dessas amostras com o sistema hidrotermal convencional teve como objetivo estudar uma possível mudança de morfologia e também verificar uma possível mudança no tamanho médio de cristalito



FIGURA 3.1: Sistema convencional de hidrotermal ⁵⁵

**FLUXOGRAMA PROCESSAMENTO DA CÉRIA
DOPADA COM GADOLÍNIO UTILIZANDO SISTEMA DE
HIDROTERMAL CONVENCIONAL AQUECIDO POR
RESISTÊNCIA ELÉTRICA.**



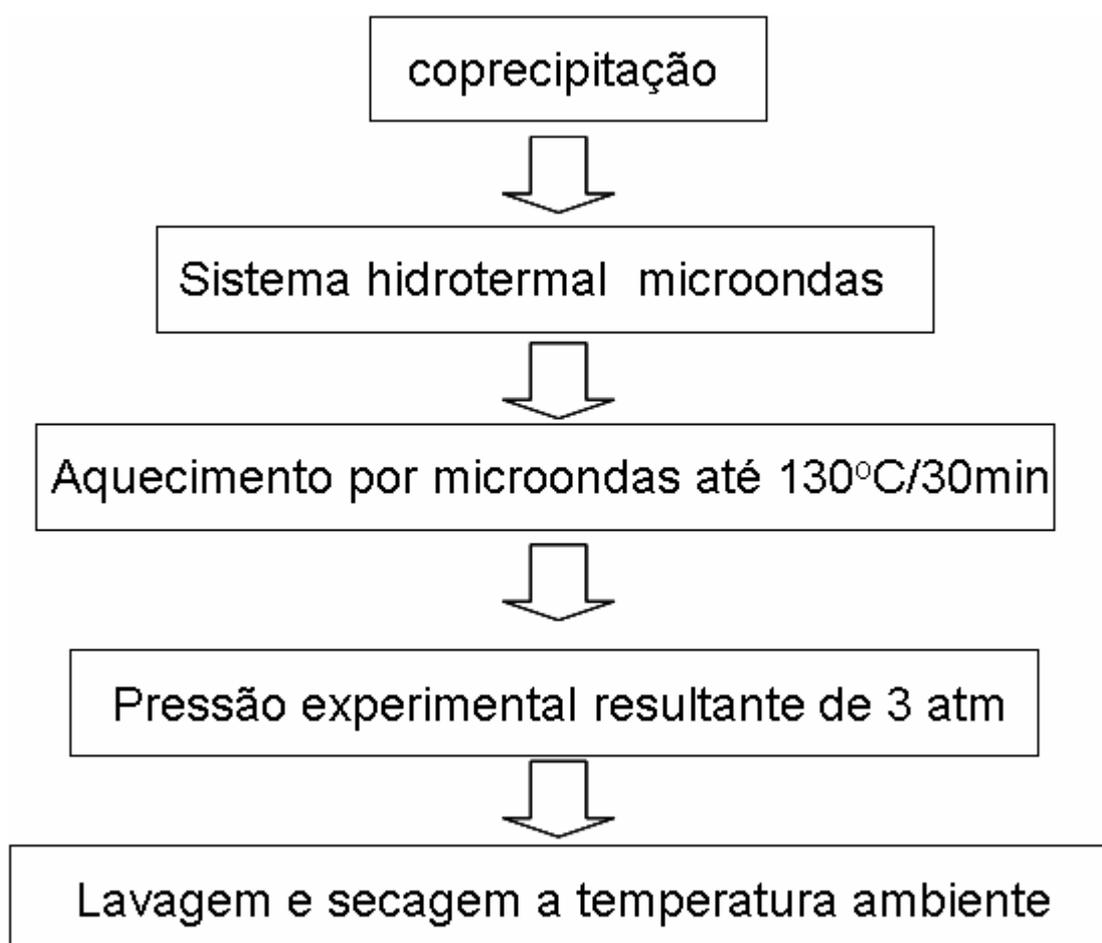
3.4. Processamento de amostras sintetizadas por coprecipitação utilizando um sistema hidrotermal com aquecimento por microondas.

As soluções aquosas de CGO obtidas por coprecipitação (ou seja, sem retirar o precipitado da solução) com estequiometria ($\text{Ce}_{1,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$) foram colocadas dentro de um sistema hidrotermal aquecidas por microondas a 130°C por 1 h, resultando numa pressão de 3atm. Neste sistema utilizou-se um vaso de Teflon (Politetrafluoretileno-PTFE).



FIGURA 3.2 - Sistema hidrotermal assistido por microondas ⁵⁵

**FLUXOGRAMA PROCESSAMENTO DA CÉRIA
DOPADA COM GADOLÍNIO UTILIZANDO SISTEMA DE
HIDROTERMAL AQUECIDO POR MICROONDAS.**



3.5. Procedimento para Sinterização

As amostras foram conformadas em pastilhas ($\varnothing = 9$ mm, $h = 4$ mm) e prensadas isostaticamente a 180 MPa. , com densidade a verde próximas de 54% em relação a teórica. O processo de sinterização foi investigado em um dilatometro até a temperatura de 1550°C (Netzsch 402, Germany) utilizando uma faixa de razão de aquecimento entre 10 a 40°C min⁻¹.

3.6. Difração de Raios X

Todos os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX) para acompanhamento da evolução da fase CGO e também para analisar se o sistema é monofásico.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Rigaku, modelo D–Max 2500, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos com 2θ variando de 5 a 75° para conferir a ordem estrutural. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) pelo método computacional. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.7. Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman por transformada de Fourier (FT–Raman) foram obtidos utilizando um equipamento FT–Raman Bruker–RFS 100, utilizando um laser de Nd:YAG com linha de 1064 nm como fonte de excitação,

com potência de saída de 90 mW. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.8.Área Superficial por BET

As análises de área superficial dos pós obtidos foram realizadas num aparelho ASAP-2000, através da técnica de adsorção gasosa, sendo utilizado nas medidas o gás nitrogênio.

3.9.Termogravimetria e Análise térmica diferencial (TG/ATD)

As análises térmicas dos pós obtidos com relação à perda ou ganho de massa e também as mudanças de estruturais foram analisadas utilizando um aparelho de TG e ATD NESTZCH modelo 412 entre as temperaturas de 25 a 1550°C com razões de aquecimento entre 5-10°C/min.

3.10.Propriedades Elétricas

As medidas de condutividade iônica foram realizadas utilizando-se a técnica de impedância. As medidas de impedância foram realizadas utilizando um arranjo experimental de duas pontas e um analisador de resposta em frequência (HP 4194 A) no intervalo de frequência de 100 Hz a 15 MHz com uma amplitude de 0.5 V. As amostras em forma de pastilhas foram inseridas em um forno e as medidas foram realizadas em intervalos de temperatura entre 200-500°C, na faixa de 200-500°C. Os dados foram adquiridos pelo programa HPVE.

As medidas foram feitas da seguinte maneira:

-
- Taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 - Patamar de no mínimo 30 min para posterior medida
 - Medidas com um intervalo de 50°C .

As medidas de impedância foram feitas num sistema descrito na

FIGURA 3.3

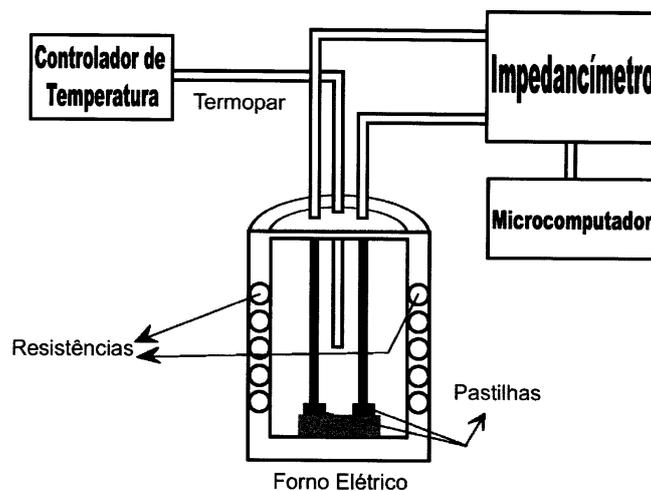


FIGURA 3.3: Desenho esquemático de um sistema de medida de impedância

3.11. Microscopia Eletrônica de Varredura

As microestruturas dos sistemas em estudo, foram analisadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura, ZEISS DSM - modelo 940 A. Para esta caracterização as amostras foram polidas até a obtenção de uma superfície totalmente plana. Posteriormente as amostras foram submetidas a um "ataque" térmico a 50°C abaixo da temperatura de sinterização por curto período de tempo (~ 10 min.), sendo resfriadas rapidamente, com objetivo de revelar grãos.

3.12. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As nanoestruturas dos sistemas em estudo, foram analisadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Transmissão, Philips. Para esta caracterização as amostras foram dispersas em etanol e colocadas sobre um porta-amostra de carbono/cobre, sendo os pós dispersos em etanol.

RESULTADOS

E

DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterizações das Fases:

4.2. Coprecipitação

Num primeiro momento foram sintetizadas por precipitação a céria pura (CeO_2) em diferentes solventes. As amostras obtidas de CeO_2 por precipitação em álcool etílico com hidróxido de amônio, FIGURA 4.1, demonstra uma boa cristalinidade à 100°C , e um tamanho médio de cristalito na ordem de 29,7 nm. O tamanho médio de cristalito das amostras de céria pura sintetizadas a temperatura ambiente nos solventes: água, álcool etílico, álcool isopropílico e etileno glicol estão descritos na Tabela 4.1.

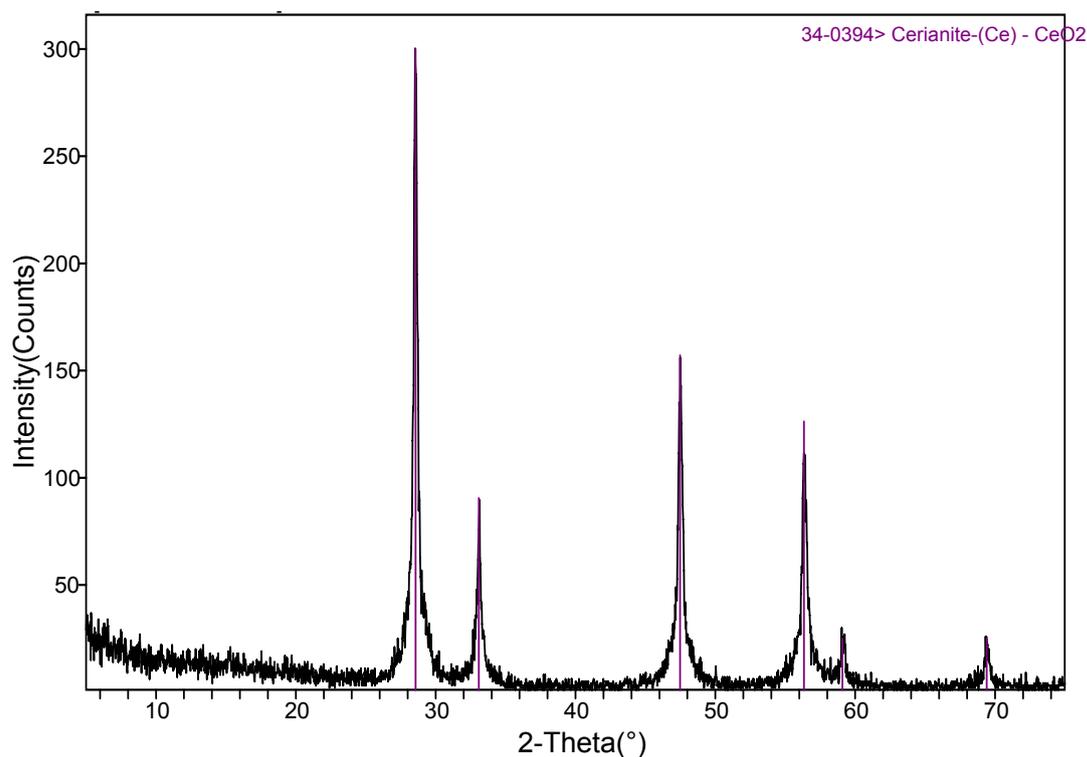


FIGURA 4.1: Difratoograma de raios X da fase CeO_2 pura, precipitada em álcool etílico com hidróxido de amônio e seca à 100°C por 24 horas.

Tabela 4.1: Tamanho de cristalito da ceria pura calculado pela equação de Scherrer

Ceria pura	água	Etanol	isopropanol	Etileno glicol
Tamanho cristalito (nm)	31,4	29,7	32,1	32,4

Foram realizados testes de precipitação dos precursores de cério e de gadolínio em meio básico utilizando-se hidróxido de amônio como base e utilizando-se como solventes: água, álcool etílico, álcool isopropílico e etileno glicol. A precipitação dos dois precursores em todos solventes ocorreu em pH próximo a 10, onde foi obtido como precipitante um gel branco. Esses geles depois de lavado com os solventes respectivos em excesso foram secos e envelhecidos a temperatura ambiente, onde foi obtido um pó amarelo claro para a céria e branco para o óxido de gadolínio.

Num segundo momento foi investigado a formação da fase $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$, ou seja, céria dopada com gadolínio por coprecipitação com hidróxido de amônio utilizando vários solventes como água, etanol, etileno glicol e isopropanol, mostrado na FIGURA 4.2, com intuito de estudar além da formação de solução sólida o tamanho de cristalito.

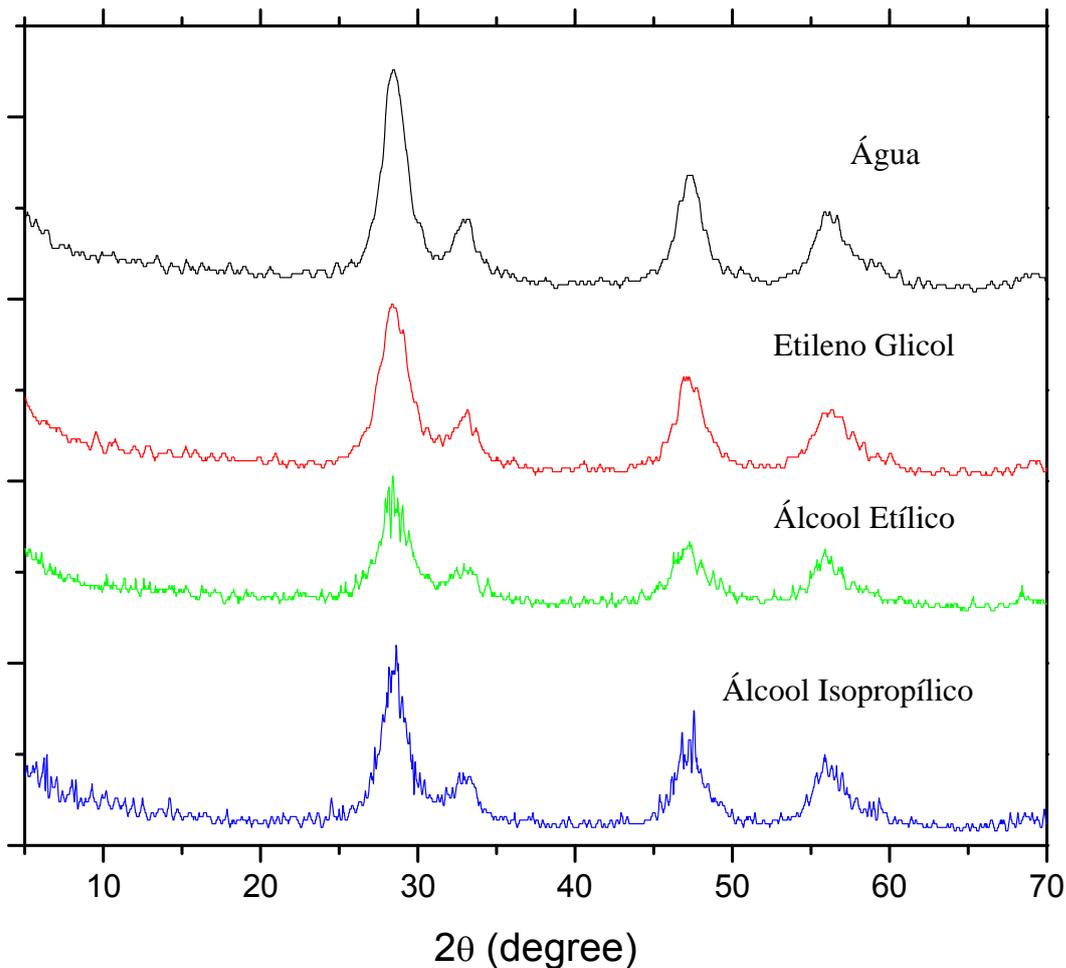


FIGURA 4.2: Difrações de raios X da fase $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$, formada em diferentes solventes à temperatura ambiente.

Através das fichas JCPDS (joint comitt powder diffraction standards) não foi possível a comprovação da formação da fase $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, ou seja, não foi possível a comprovação de reação de estado sólido à temperatura ambiente, como demonstrado na FIGURA 4.3, devido as fases CeO_2 e Gd_2O_3 apresentarem as definições dos picos muito próximo. As amostras dopadas com concentrações de 10 e 15% de gadolínio em relação à céria, não são mostradas aqui devido à similaridade das difrações de raios-X.

Sendo assim a técnica de difração de raios X, não foi suficiente para confirmação da formação de solução sólida.

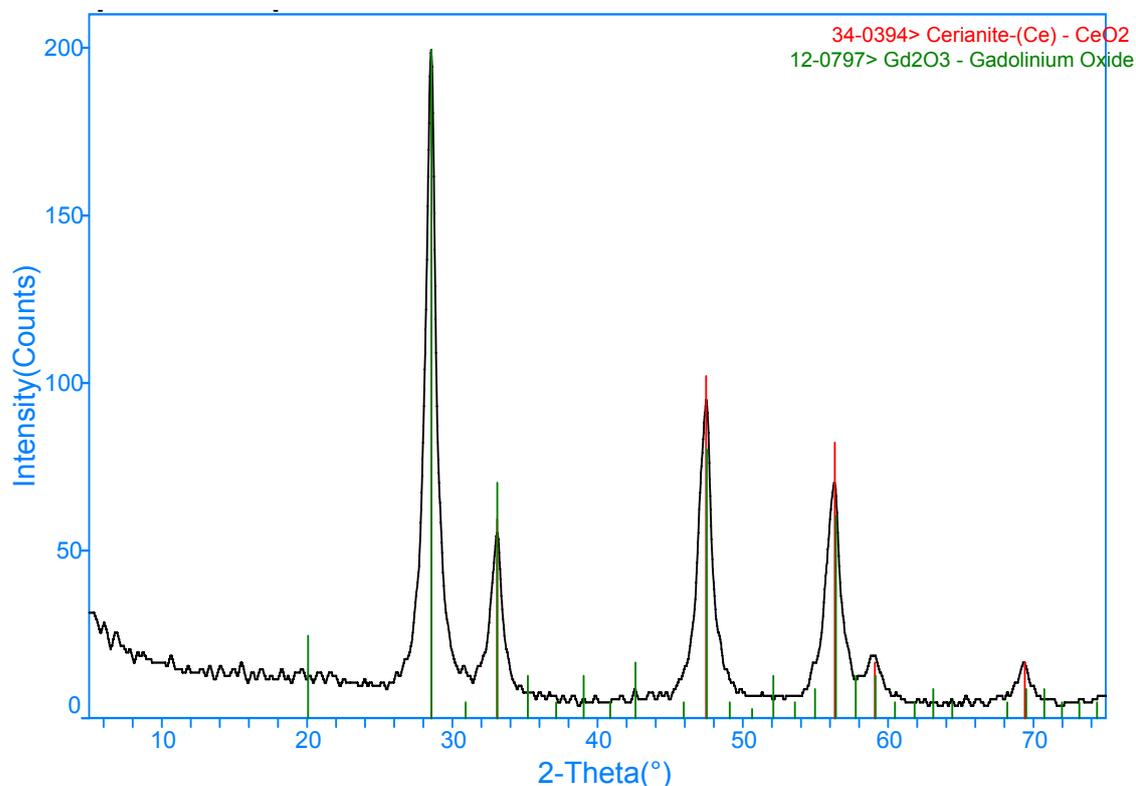


FIGURA 4.3: Difratoograma da fase $Ce_{0,8} Gd_{0,2}O_2$ sintetizada pelo método de coprecipitação com hidróxido de amônio em água e seco à $100^{\circ} C$ por 24 horas.

Para comprovar a formação de solução sólida, foram feitos 3 espectros de FT-Raman, mostrados na FIGURA 4.4, onde foram utilizados em (a) uma mistura de óxido de cério (IV) - CeO_2 (Aldrich) e óxido de gadolínio (III) - Gd_2O_3 (Aldrich) sem nenhum tratamento térmico e nas mesmas proporções da fase $Ce_{0,8}Gd_{0,2} O_2$, ou seja, na proporção de 4:1 em relação aos cátions de Ce^{4+} e Gd^{3+} respectivamente, (b) amostra de céria pura (produzido pelo nosso método) e (c) céria dopada com gadolínio (produzido pelo nosso método).

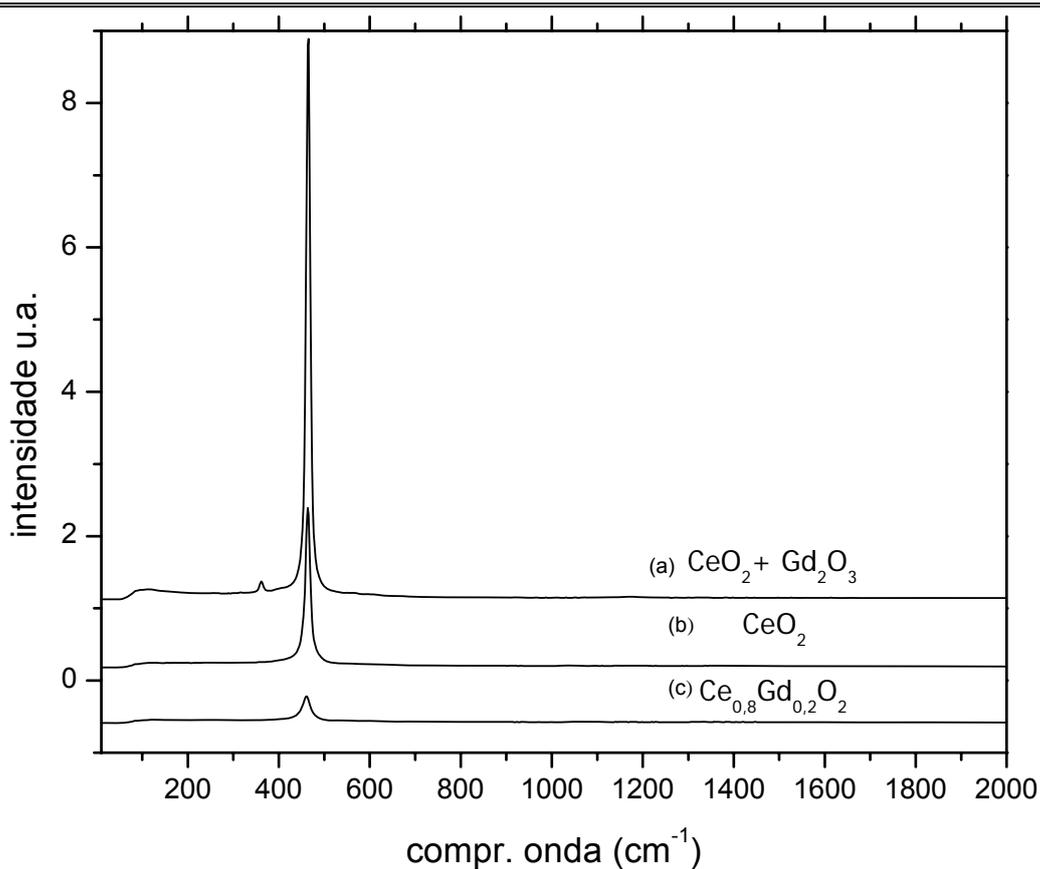


FIGURA 4.4: Espectro de RAMAN de (a) CeO_2 (Aldrich) misturada com Gd_2O_3 (Aldrich) a temperatura ambiente, e das fases (b) CeO_2 e (c) $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$ obtidas por coprecipitação neste trabalho a temperatura ambiente.

Ampliando o espectro FT-Raman da FIGURA 4.4 na região entre $250\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$ podemos observar, na FIGURA 4.5, para amostra de mistura dos óxidos (CeO_2 (Aldrich) + Gd_2O_3 (Aldrich)) um modo vibracional em 465 cm^{-1} que é característica da CeO_2 correspondente a simetria F_{2g} da fase cúbica⁵⁶, e também o modo vibracional em 364 cm^{-1} característico da Gd_2O_3 ⁵⁷. O não aparecimento do modo vibracional em 360 cm^{-1} para a céria dopada com gadolínio indica que os íons gadolínio entraram na rede cristalina da CeO_2 , ou seja, houve formação de solução sólida a temperatura ambiente utilizando esse método de coprecipitação.

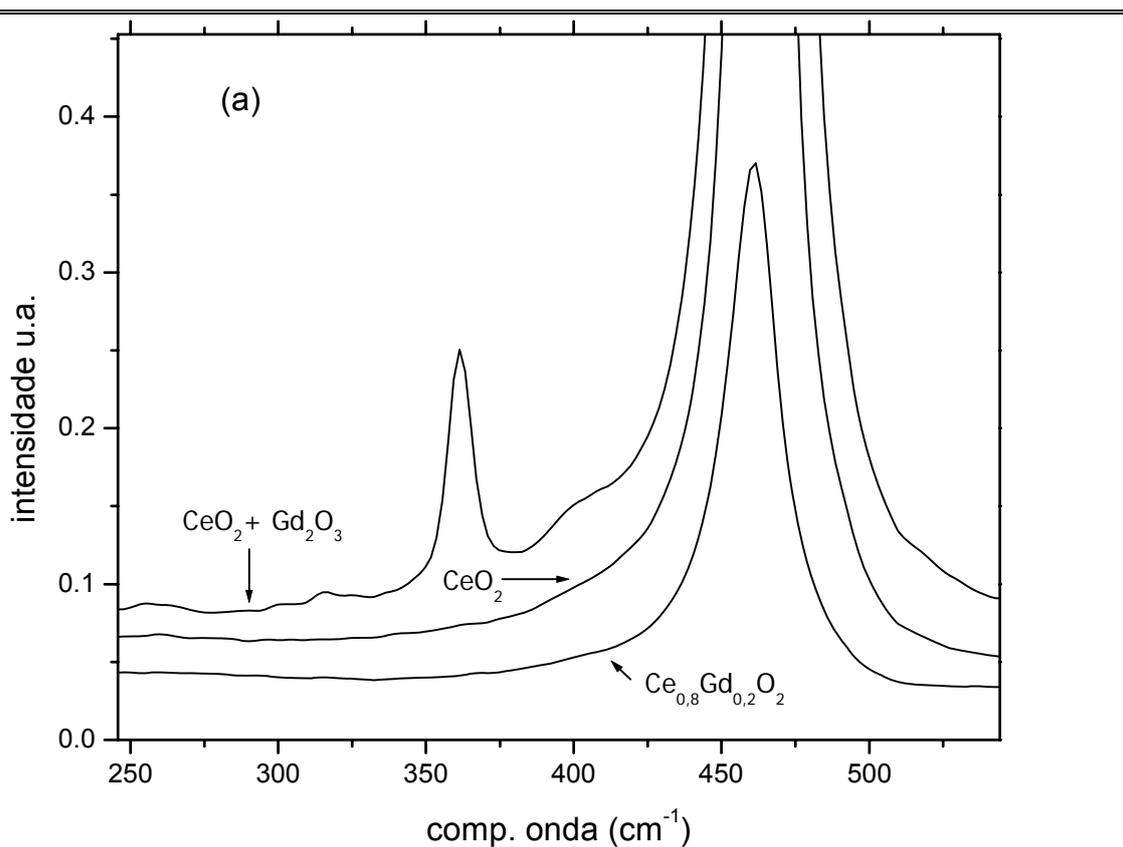


FIGURA 4.5: Espectros FT-Raman ampliados na região de 250 –550 cm⁻¹.

Comprovada a formação de solução sólida por Raman, foi então calculado o tamanho de cristalito utilizando a equação de Scherrer para todas as amostras obtidas nos diferentes solventes e os diferentes tipos de agitadores mostrados na Tabela 4.2, e também feitas análises da área superficial por BET, mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.2: Cálculo de Tamanho de Cristalito, em nanômetros, utilizando a equação de Scherrer da amostras de céria dopada com 20% de gadolínio.

Tipo de agitador	Água	Etileno Glicol	Etanol	Isopropanol
Magnético	5,5	4,1	3,7	4,3
Ultra-som comum	5,4	4,5	4,9	3,9
Bico ultra-som	4,4	3,6	3,1	5,3

Tabela 4.3: Área Superficial determinada por BET

Tipo de agitador	Água	Etileno Glicol	Etanol	Isopropanol
Magnético	114	115	131	78
Ultra-som comum	154	146	85	43
Bico ultra-som	100	123	65	64

As imagens de MET mostradas na FIGURA 4.6 confirmam a presença de partículas cristalinas sintetizadas em temperatura ambiente. O tamanho dos nanocristais estimados por MET é similar ao calculado através da equação de Scherrer.

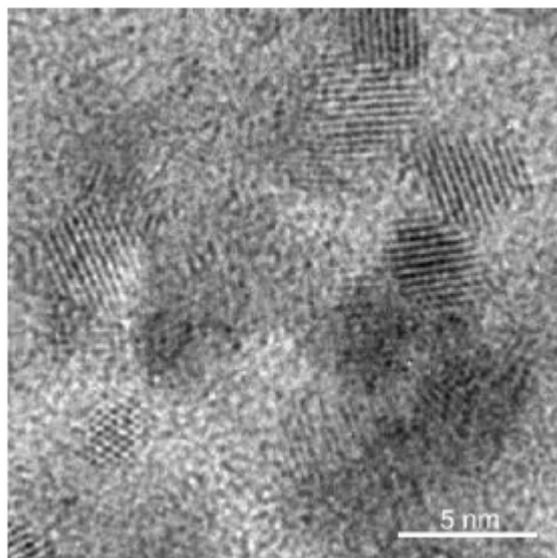


FIGURA 4.6: Imagem de microscopia de Transmissão de alta resolução da céria dopada com gadolínio.

Djuricic B. e Pickering S.⁴⁶ estudaram a síntese da céria pura por precipitação da céria com hidróxido de amônio utilizando como precursor o nitrato de cério (III) hexahidratado. A formação da céria é dada após um tratamento hidrotérmico a 180° C por 4 horas do gel obtido por precipitação. Com análises de ATD do gel, eles observaram um pico exotérmico em 280° C, sugerindo ser devido a perda de água de cristalização, ou seja, devido a perda da água de hidratação⁵⁸. Então propuseram que a formação do óxido de cério é devido à recombinação do hidróxido de cério para formação do óxido de cério dihidratado, ou seja:



Já neste trabalho, as análises de DTA da amostra de $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-\delta}$ coprecipitada em água após o **envelhecimento**, seca ao ar e não na forma de gel, não foi observado essa perda de água de cristalização, como mostrado na FIGURA 4.7a e 4.7b. A curva de TG mostra dois estágios distintos de perda de massa, mas somente um deles pode ser relacionado com a curva de ATD, o qual corresponde ao pico endotérmico próximo a $98^{\circ}C$ relativo a perda de massa de água adsorvida. O segundo evento refere-se à água absorvida e a decomposição de nitratos remanescentes. Na curva de ATD não é possível ver nenhum pico exotérmico relativo à água de cristalização, evidenciando assim a formação da $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-\delta}$ a temperatura ambiente.

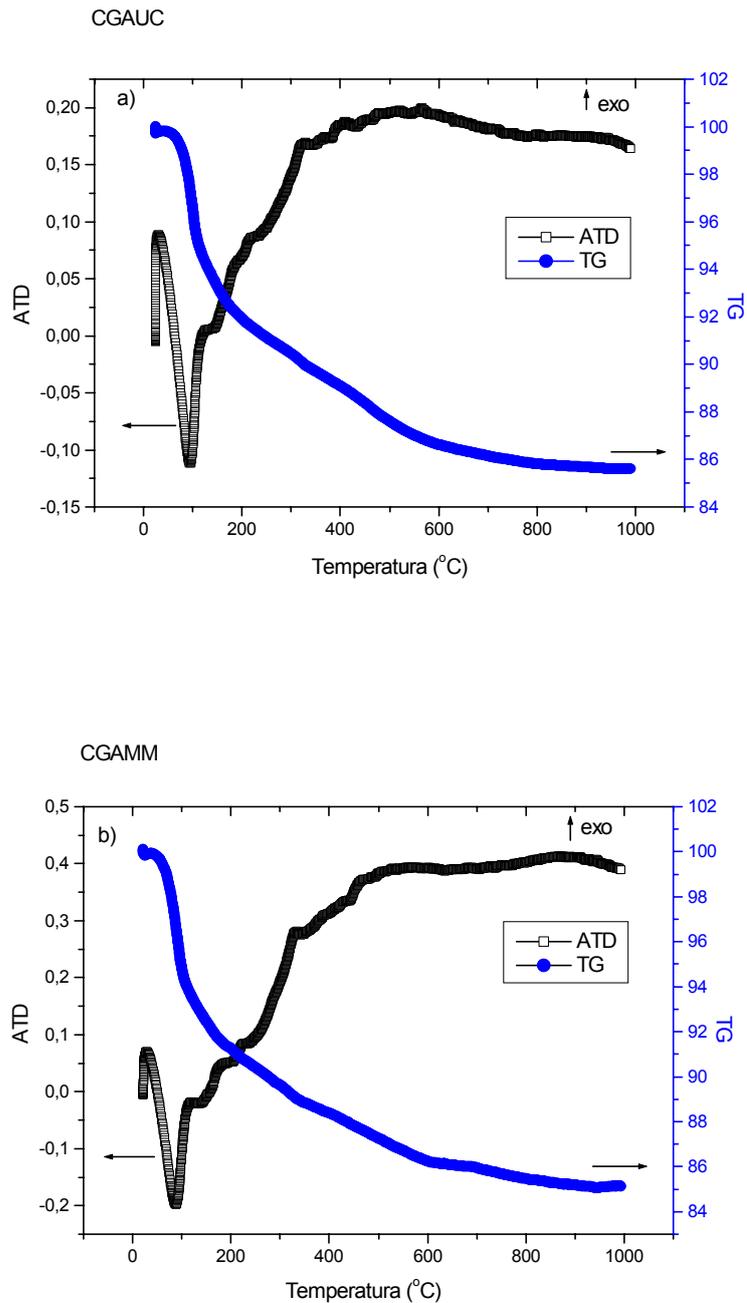
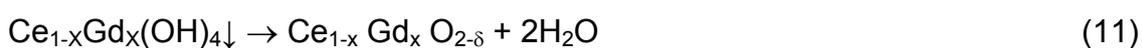


FIGURA 4.7: Curvas de TG/DTA das amostras sintetizadas em: (a) água com ultra som de baixa potência e com razão de aquecimento de 5° C/min (b) água com agitação magnética com razão de aquecimento 10° C/min.

Através dos dados de análise de TG/ATD podemos então propor as seguintes reações para céria dopada com gadolínio:



Na síntese por co-precipitação, surgiu a dúvida se o gadolínio poderia ter sido eliminado durante a filtração, ou seja, não estivesse em solução sólida. Então microanálise química por EDX foram feitas para comprovar as medidas de RAMAN anteriores.

As FIGURA 4.8a e 4.8b mostram as análises de EDX em algumas regiões do bulk, bem como os resultados semi-quantitativos.

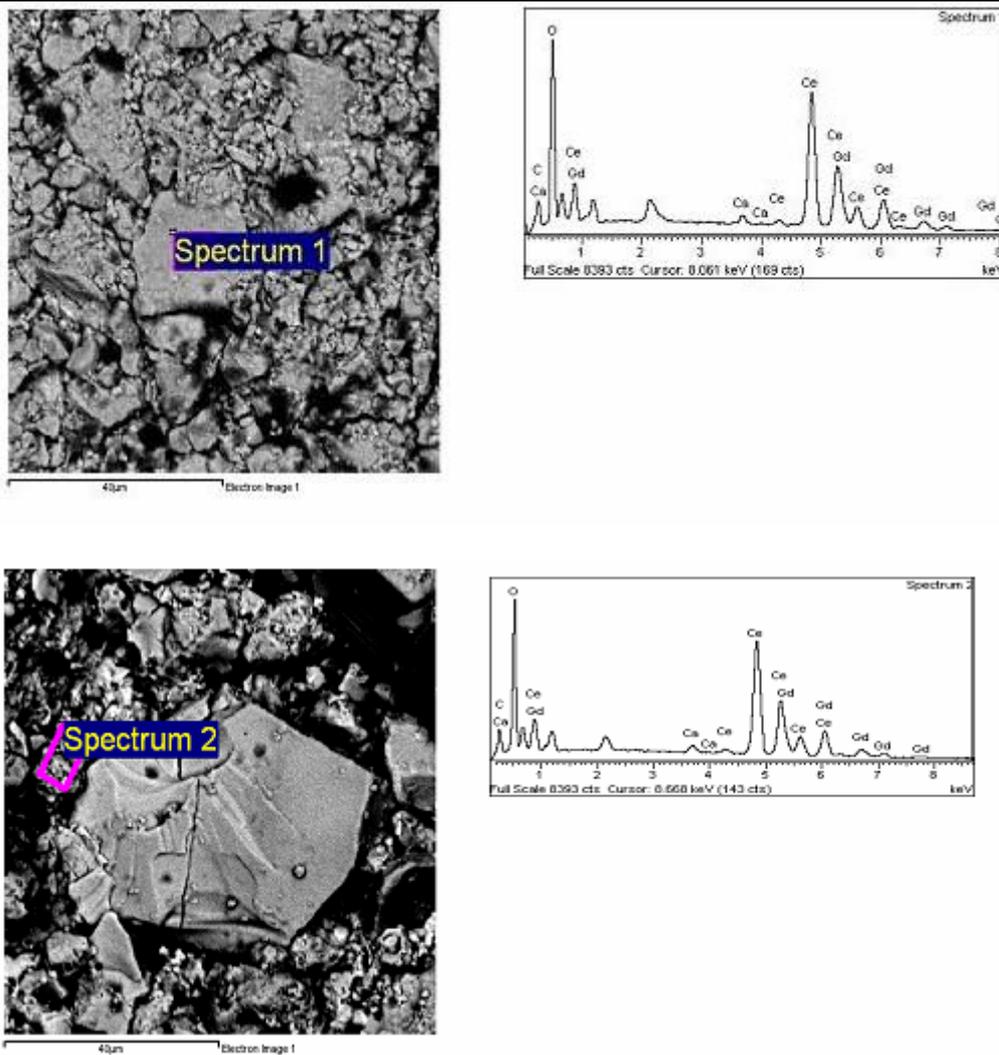


FIGURA 4.8. Análise de EDX da $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-x}$ na região 1 e 2.

As análises semi-quantitativas demonstraram que as quantidades de cério e gadolínio estão bem próximas às desejadas, sendo mantidas durante a síntese por co-precipitação em todas as diferentes regiões da amostra que foram analisadas.

A existência de elementos estranhos ao eletrólito mostrados no EDX, como por exemplo, o carbono é devido à síntese ser feita em álcool etílico. Possivelmente este carbono pode estar adsorvido ao pó visto que essa síntese não necessita de tratamento térmico posterior e somente uma boa

secagem. Já o cálcio é uma das impurezas possivelmente encontrada na água destilada ou do nitrato de cério precursor.

4.3. Método dos Precursores Poliméricos

Os pós sintetizados pelo método dos precursores poliméricos com as dopagens de 10, 15 e 20% de gadolínio, com relação a céria, foram obtidos à 400 e 600°C com 3 horas de tratamento térmico. As caracterizações dos pós foram feitas utilizando difração de raios-X. Os difratogramas das amostras de céria dopadas com diferentes concentrações de gadolínio são mostrados nas FIGURAS 4.10; 4.11 e 4.12.

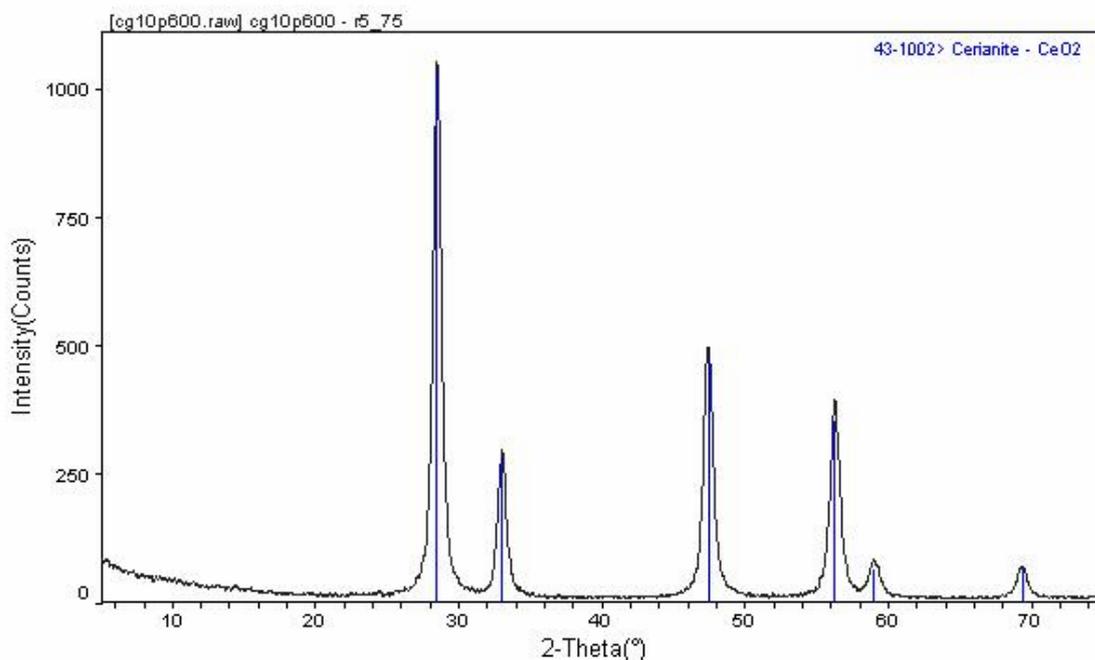


FIGURA 4.10. Difratograma de raios-X da fase $Ce_{0,90}Gd_{0,10}O_{2-x}$ obtido a 600°C por 3 horas.

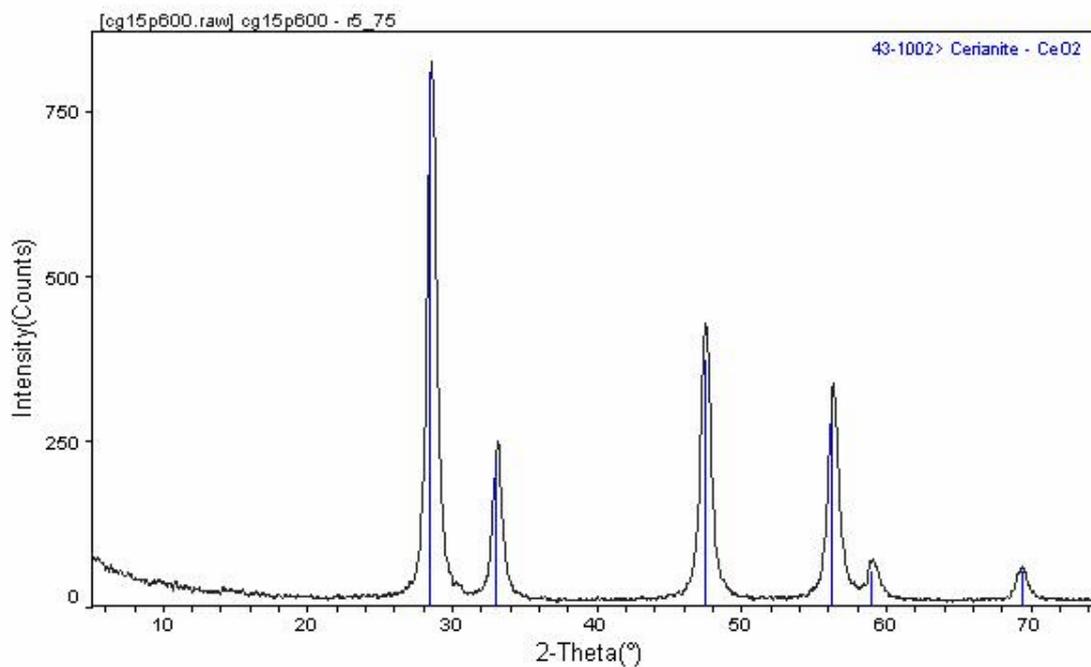


FIGURA 4.11. Difratoograma de raios-X da fase $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-x}$ obtido a 600 $^\circ\text{C}$ por 3 horas.

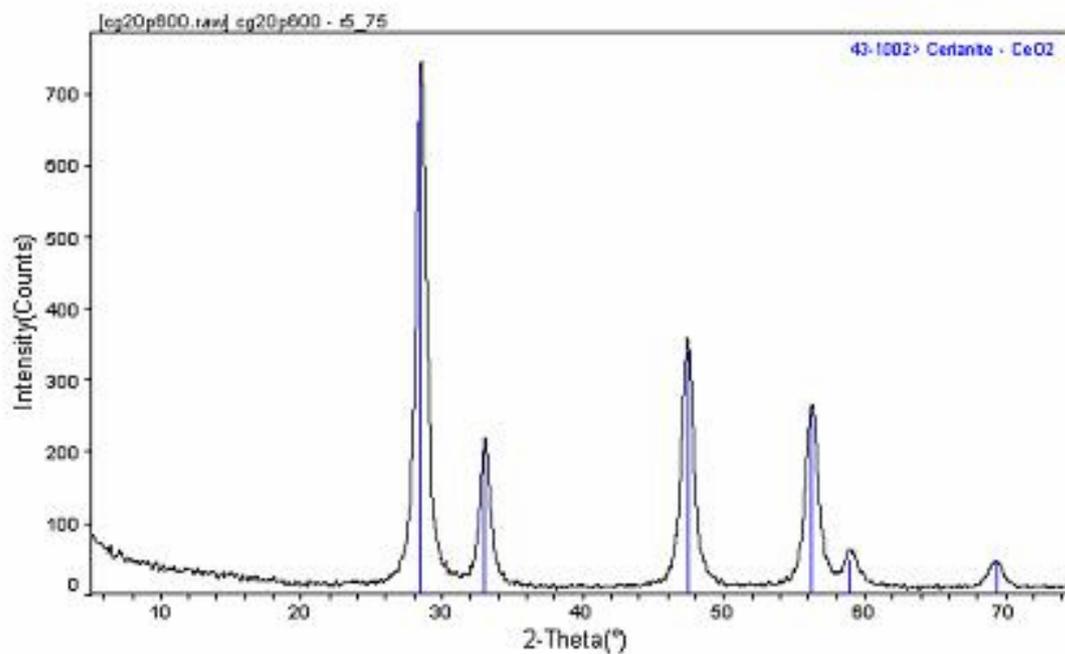


FIGURA 4.12: Difratoograma de raios-X da fase $\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{2-x}$ obtido a 600 $^\circ\text{C}$ por 3 horas.

Com todas as diferentes quantidades de dopante, foram obtidas as fases de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ que estão de acordo com as fichas (JCPDS). Pode-se observar que quando se aumenta a quantidade de dopante (gadólíno) a cristalinidade da amostra diminui para uma mesma temperatura de calcinação, ou seja, há uma distorção da rede cristalina com a inserção do dopante. Pode-se observar também que com adição do dopante há uma diminuição no tamanho médio de cristalito, Tabela 4.4a. Mas como era esperado, aumentando-se a temperatura de calcinação há um favorecimento para o crescimento de partícula primária (cristalitos) e uma maior organização estrutural dado ao estreitamento dos picos de difração (largura meia altura), mostrados nas FIGURAS 4.13 4.14 e 4.15.

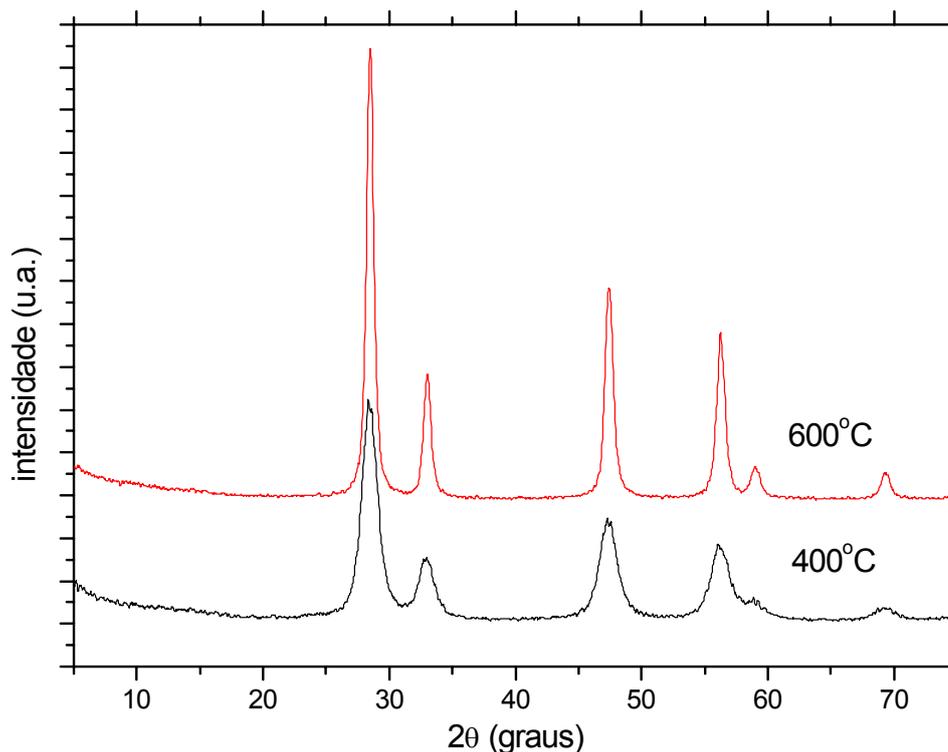


FIGURA 4.13: Difrátogramas das amostras com 10% de Gd sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos.

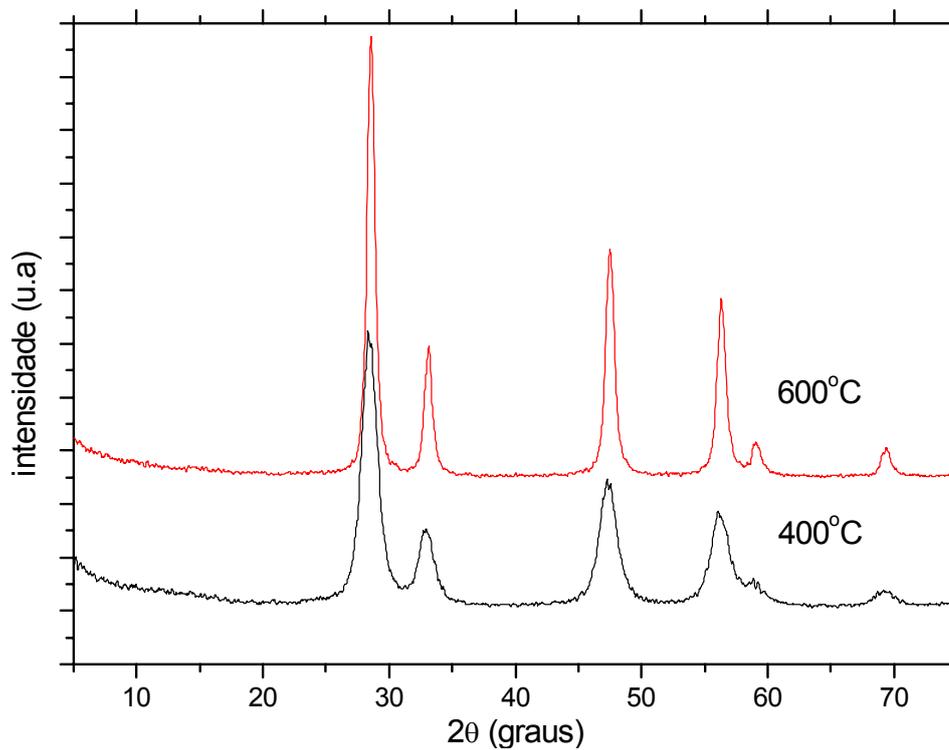


FIGURA 4.14: Difratomogramas das amostras com 15% de Gd sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos.

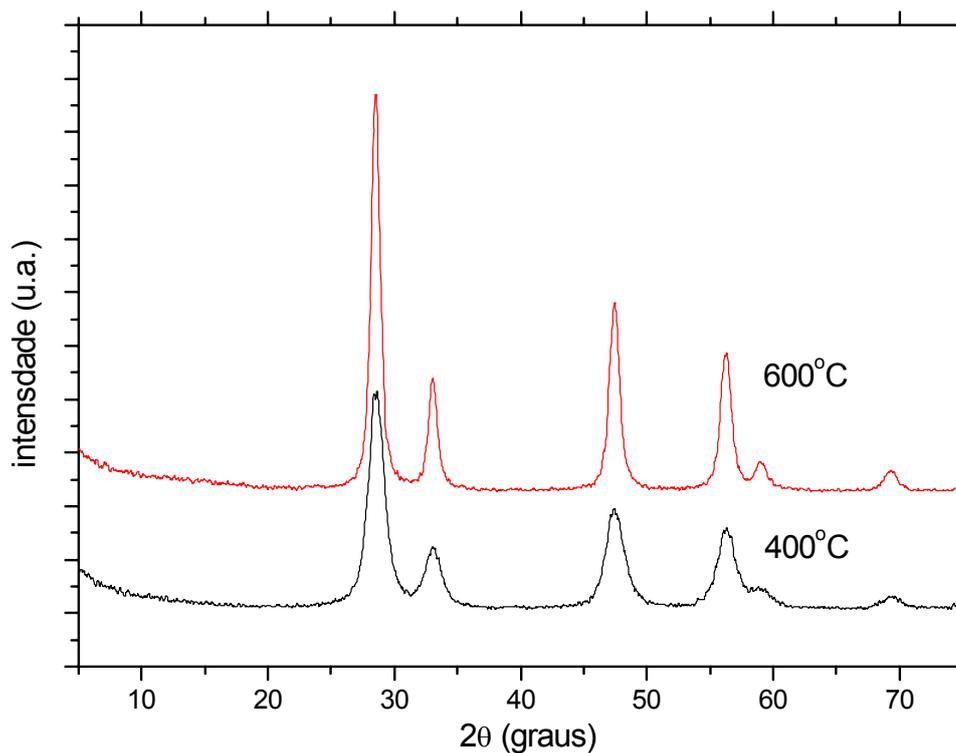


FIGURA 4.15: Difractogramas das amostras com 20% de Gd sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos

Tabela 4.4: Tamanho médio de cristalito das amostras com diferentes quantidades de gadolínio sintetizado pelo método dos precursores poliméricos.

%Gd	Tamanho médio de cristalito (nm)	
	400°C	600°C
10	6,2	12,9
15	5,7	11,9
20	5,6	10,4

Todas as amostras de céria dopadas com as quantidades de 10, 15 e 20% de gadolínio sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos formam soluções sólidas em temperaturas acima de 400 °C. Estas amostras

são formadas por partículas da ordem de nanômetros (Tabela 4.4), sendo portanto esse método indicado para produção de céria nanométrica, com valores relativamente elevados de área superficial específica (Tabela 4.5).

Deve-se ressaltar que o objetivo produzir a céria por diferentes métodos de síntese, tem como finalidade definir em qual dos métodos é obtido o menor tamanho de partícula. Lembrando que os dois métodos são reconhecidamente, métodos de obtenção de nanopartículas. Sendo assim, o método indicado para obtenção de partículas menores é o de coprecipitação, o qual tem a vantagem de não necessitar de tratamento térmico.

Tabela 4.5: Área superficial por BET das amostras com diferentes quantidades de gadolínio sintetizado pelo método dos precursores poliméricos.

%Gd	Área superficial BET (m ² /g) obtidas a 400°C
10	93
15	104
20	123

As imagens de MET mostradas na FIGURA 4.16 confirmam a presença de partículas cristalinas sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos a 400°C. O tamanho dos nanocristais estimados por MET é similar ao calculado através da equação de Scherrer, como mostrado na FIGURA 4.16

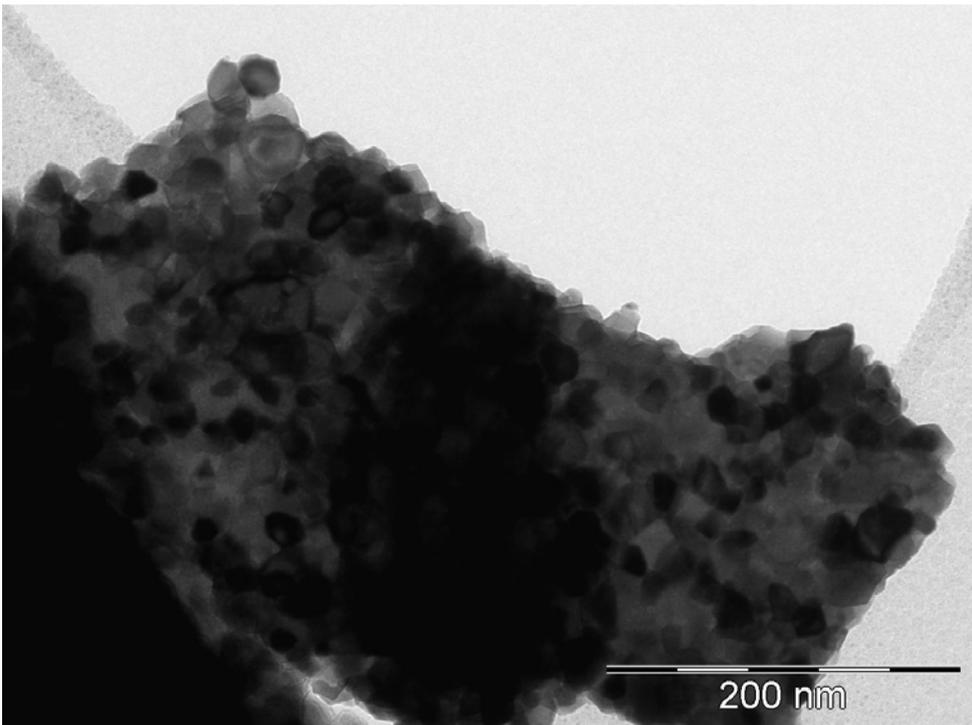
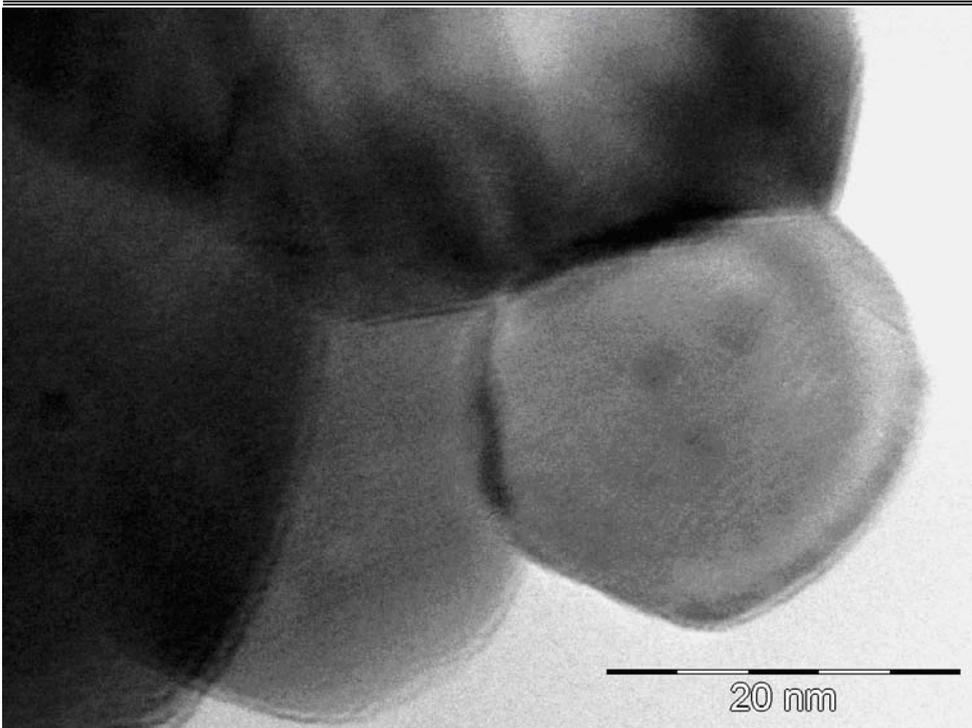


FIGURA 4.16: Imagens de transmissão das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos.

4.4. Processamento das partículas de CGO utilizando um sistema hidrotérmico aquecido convencionalmente.

As soluções obtidas pelo método de coprecipitação foram colocadas dentro de um sistema hidrotermal e foram aquecidas a 130°C/30min resultando numa pressão de 3atm.

As análises de DRX evidenciaram a formação da fase de CGO cúbica do tipo fluorita, como as obtidas anteriormente.

As imagens obtidas por MET, mostraram a formação de nanoestruturas aproximadamente esféricas, como mostrado na FIGURA 4.17.

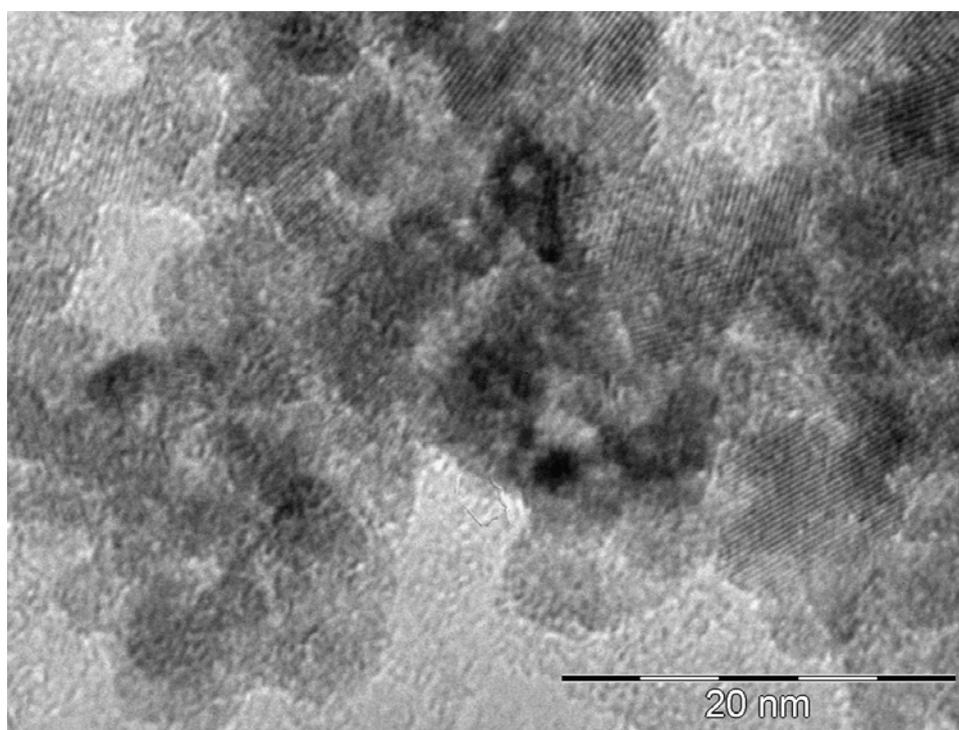


FIGURA 4.17: Imagens de MET das amostras de CGO obtidas em sistema hidrotermal aquecidos convencionalmente.

Devido ao tratamento térmico empregado houve um significativo crescimento destas através do processamento hidrotermal. As amostras sem tratamento térmico com tamanho médio de cristalito inicial de 3.1 nm, cresceram para 7 nm, representando um aumento de tamanho médio de cristalito de 225% comparadas as sem tratamento térmico.

4.5. Processamento das partículas de CGO utilizando um sistema hidrotérmico aquecido por microondas.

As soluções obtidas pelo método de coprecipitação foram colocadas dentro de um sistema hidrotermal aquecidas por microondas a 130°C com tempo de 30 min resultando numa pressão experimental de 3atm.

As análises de DRX evidenciaram a formação da fase de CGO cúbica do tipo fluorita.

As imagens obtidas por MET, mostraram a formação de nanoestruturas do tipo fita e também nanoestruturas aproximadamente esféricas, como mostrado na FIGURA 4.18.

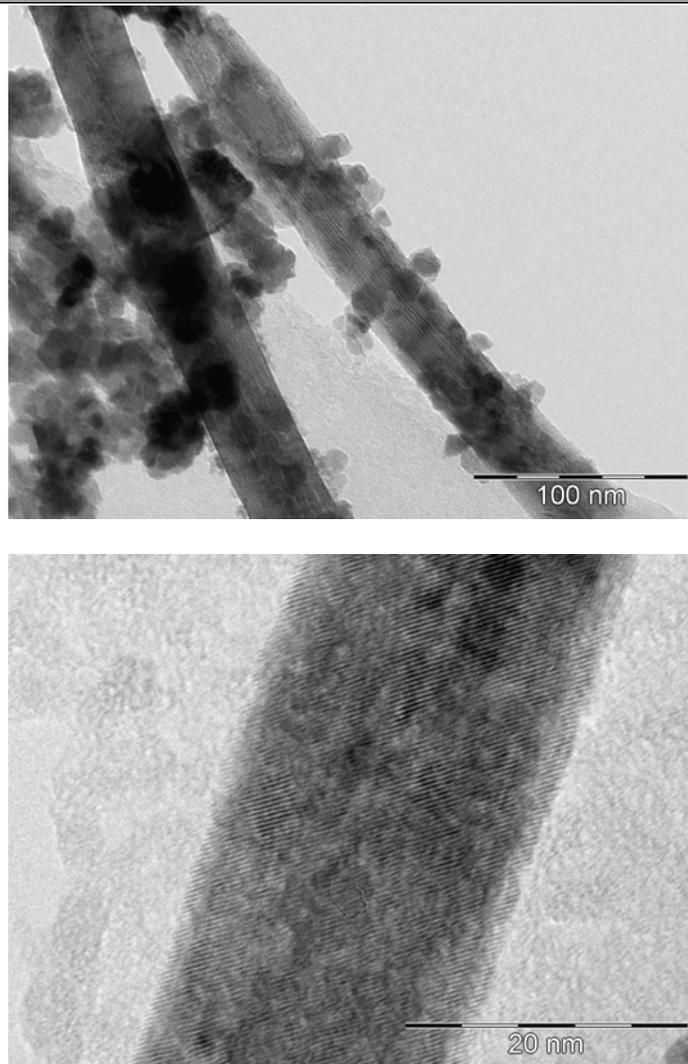


FIGURA 4.18: Imagens de TEM da CGO obtidas em sistema hidrotermal aquecido por microondas.

Dentre os fatores que podem influenciar na formação das fitas em um sistema hidrotermal com aquecimento por microondas são: alta taxa de aquecimento, aquecimento homogêneo do solvente e conseqüentemente a nucleação homogênea e também a susceptibilidade do material as microondas⁵⁹.

4.6. Comparação do tamanho de cristalito dos métodos de síntese.

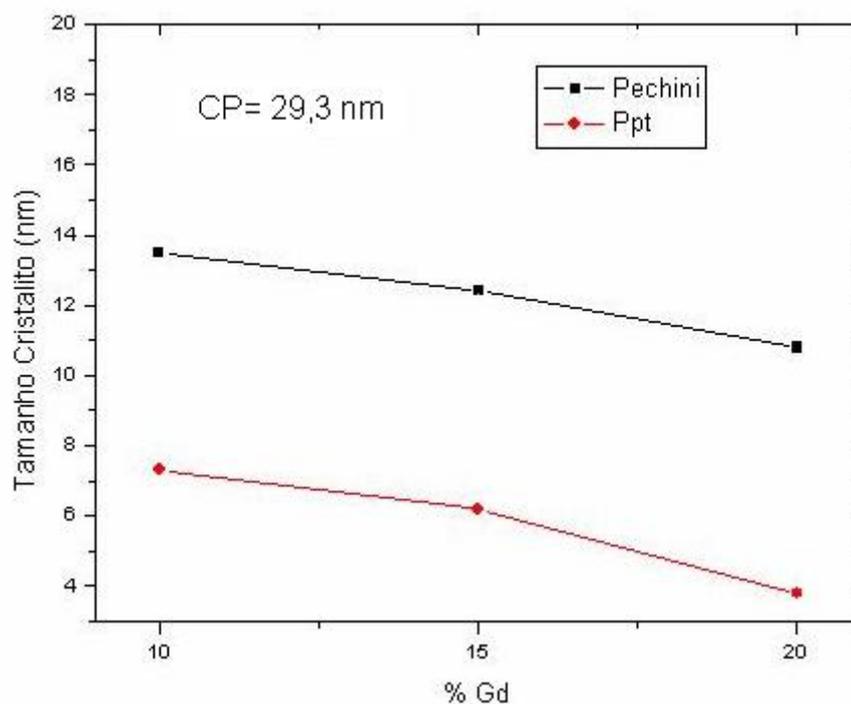


FIGURA 4.19: Tamanho de cristalito da CGO sintetizada pelos métodos de coprecipitação e precursores poliméricos.

Como esperado, pode-se observar na FIGURA 4.19 e na Tabela 4.6, que o tratamento térmico dado às partículas sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos contribui para obtenção de partículas maiores comparadas as amostras sintetizadas por coprecipitação a temperatura ambiente, tendo um aumento próximo a 100% nas dopagens com 10 e 15% de Gd e aproximadamente 200% com 20% de Gd.

Tabela 4.6: Tamanhos de cristalitos das amostras obtidas pelos métodos dos precursores poliméricos e de coprecipitação.

% Gd	10	15	20
Prec. Poliméricos	13,8	12,9	11,1
Coprecipitação	7,3	6,8	3,1

4.7.Sinterização das amostras obtidas pelo método de coprecipitação.

As curvas de dilatométrica apresentaram dois estágios de sinterização como mostrado na FIGURA 4.20a, ou seja, apresentaram duas temperaturas distintas de sinterização: uma próxima a 850°C e outra próxima de 1450°C. Isto ficou evidenciado fazendo-se a 1ª derivada da curva de sinterização como mostra a FIGURA 4.20b.

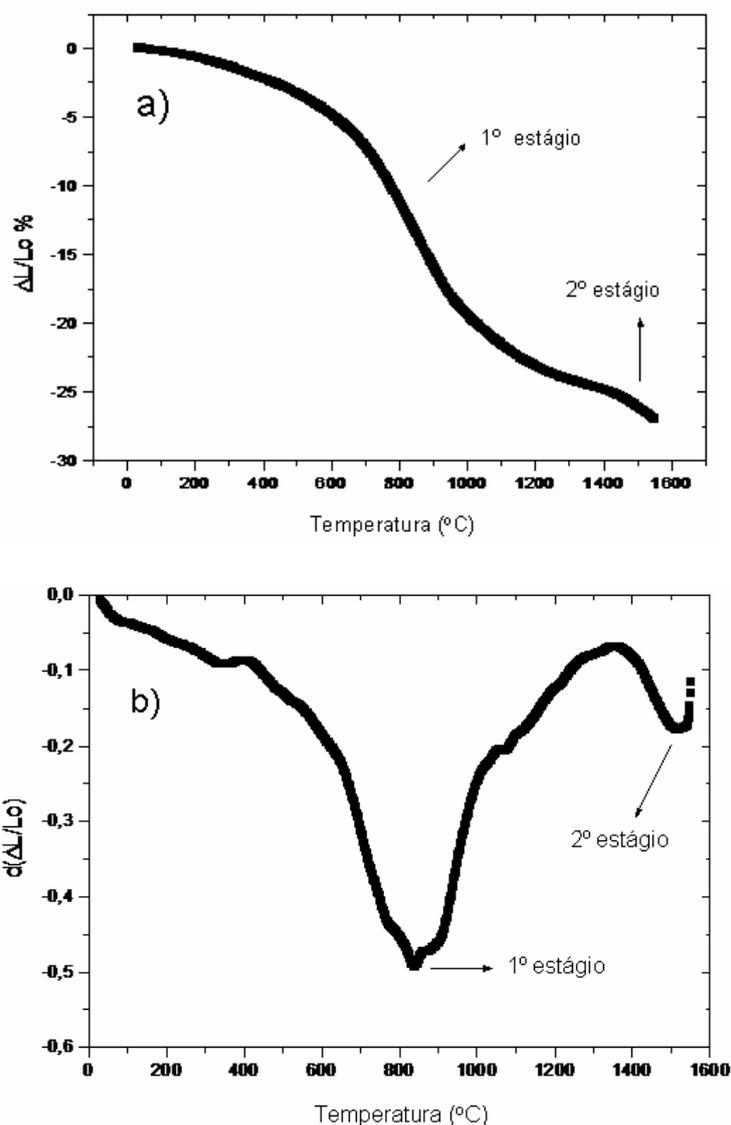


FIGURA 4.20: Curva de dilatometria com razão de aquecimento de 10° C/min.

a) retração x temperatura e b) $d(\Delta L/L_0) \times T$.

Leite et al⁶⁰ na sinterização do niobato de sódio (NaNbO_3) propuseram que esses dois estágios se referiam: o primeiro a sinterização dos aglomerados e o segundo a sinterização dos não aglomerados. Então foram feitas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) do pó calcinado a $800^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ para a investigação de morfologia, FIGURA 4.21.

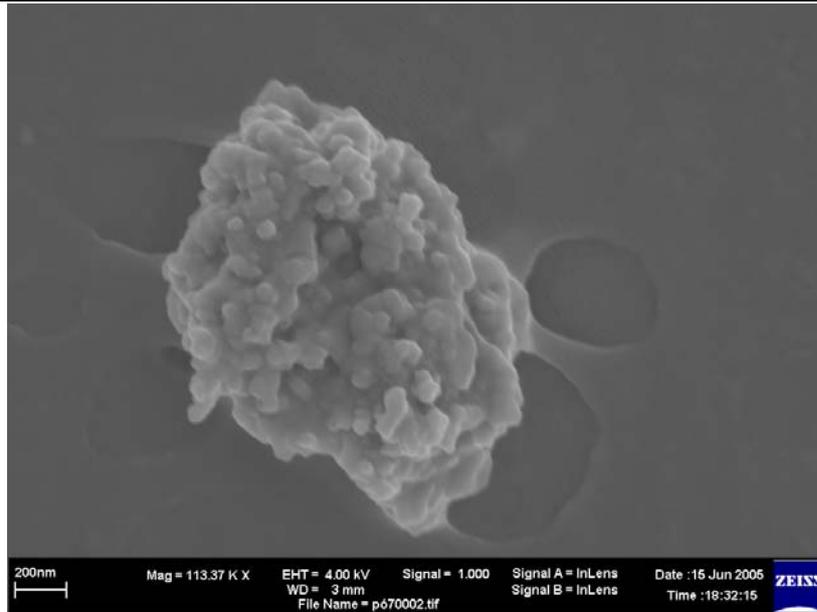


FIGURA 4.21: Micrografias de FEG do pó calcinado a 800°C por 2h.

As partículas do pó calcinado a 800°C por 2h apresentaram-se aglomerados devido a uma pré-sinterização ocasionada por esse tratamento térmico.

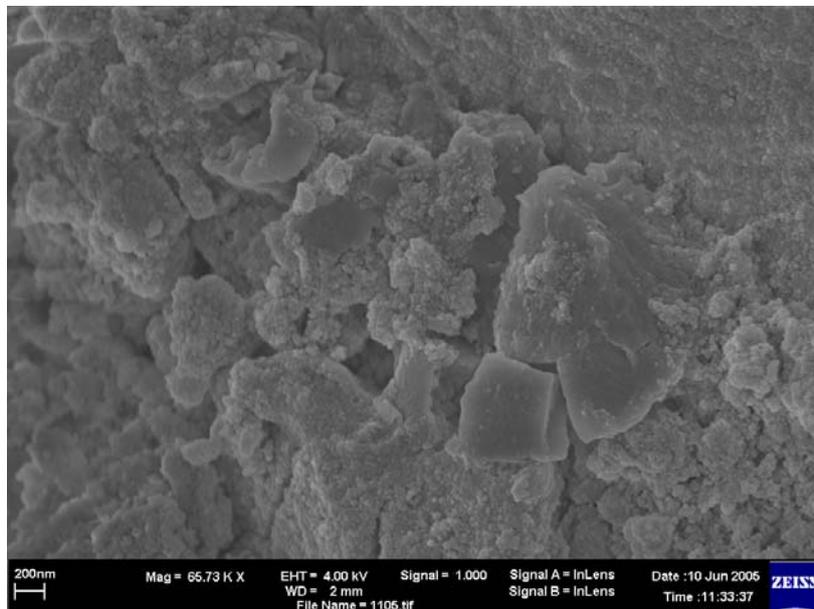


FIGURA 4.22: Micrografia de FEG da pastilha a verde com prensagem isostática.

Após a prensagem isostática para a conformação do pó em pastilhas de 9 mm de diâmetro, FIGURA 4.22, pode-se observar regiões formadas por aglomerados.

A densidade a verde das amostras após a prensagem isostática foi próxima de 54% da densidade teórica.

Na tentativa de aproximar as temperaturas de sinterização, ou seja, sinterizar simultaneamente aglomerados e não aglomerados, foi proposto o estudo do comportamento desse material com relação ao aumento da razão de aquecimento.

Dilatometrias com diferentes razões de aquecimento foram feitas como mostrado na FIGURA 4.23. Na análise das curvas de retração pode-se perceber que quanto maior a taxa de aquecimento mais próximas são as inclinações das curvas de retração, sendo assim, a tendência do sistema é ter apenas um estágio de sinterização com o aumento da razão de aquecimento. Esse fenômeno é mais bem elucidado na FIGURA 4.24, onde são feitas as derivadas das curvas de retração linear. A derivada das curvas de retração linear mostra que quanto maior a taxa de aquecimento, mais próximos estarão os picos referentes aos 2 estágios. Este comportamento dá indícios de que se pode ter um único estágio com o aumento significativo da taxa de aquecimento.

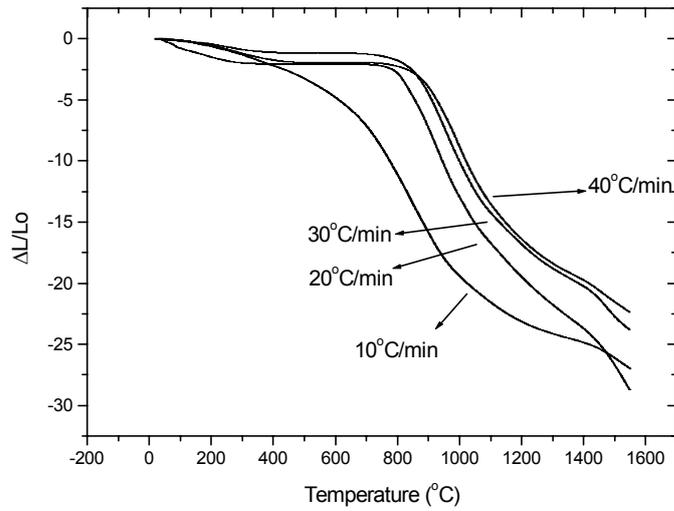


FIGURA 4.23: Gráfico de retração linear x temperatura das amostras a diferentes razões de aquecimento.

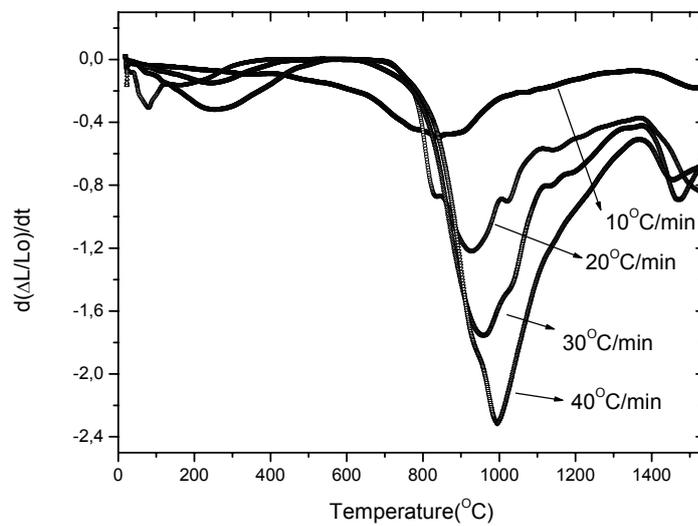


FIGURA 4.24: Taxa de retração linear ($[d\Delta L/L_0]/dT$) em função da temperatura, a várias razões de aquecimento, para o CGO calcinado a 700°C, for 3 h.

Dois picos são observados na derivada de todas as curvas de retração linear, obtidas com diferentes razões de aquecimento mostradas na FIGURA 4.24. Em temperaturas próximas a 850°C os maiores picos (P_1) são referentes a densificação preferencial dos aglomerados e em temperaturas próximas a 1450° C, os picos menores (P_2) estão relacionados a partículas não aglomeradas.

A ocorrência dos processos distintamente colabora para uma sinterização não homogênea, ou seja, com uma distribuição de tamanho de grão final bem heterogênea. Na sinterização ocorre dois processos concorrentes: o de crescimento de grão e o de densificação. O ideal seria ocorrer primeiro, ou pelo menos em maior quantidade, a densificação, a qual é a eliminação dos espaços dos espaços vazios, para depois, ou em menor quantidade ocorrer o crescimento de grão. Isso porque se as partículas começarem a crescer (empescoçar) antes de eliminar os espaços vazios, haverá no final a formação de poros de tamanhos significativos, os quais necessitam de longos tempos de tratamento térmico para serem eliminados. Para amostras sinterizadas a 850°C por 3 horas pode-se observar o empescoçamento das partículas dos aglomerados, como mostrado na FIGURA 4.25, devido à alta energia de superfície e também a grande área de contato entre as partículas. Contudo, as partículas não aglomeradas, não sinterizaram significativamente bem a essa temperatura de 850°C, comparadas as partículas aglomeradas.

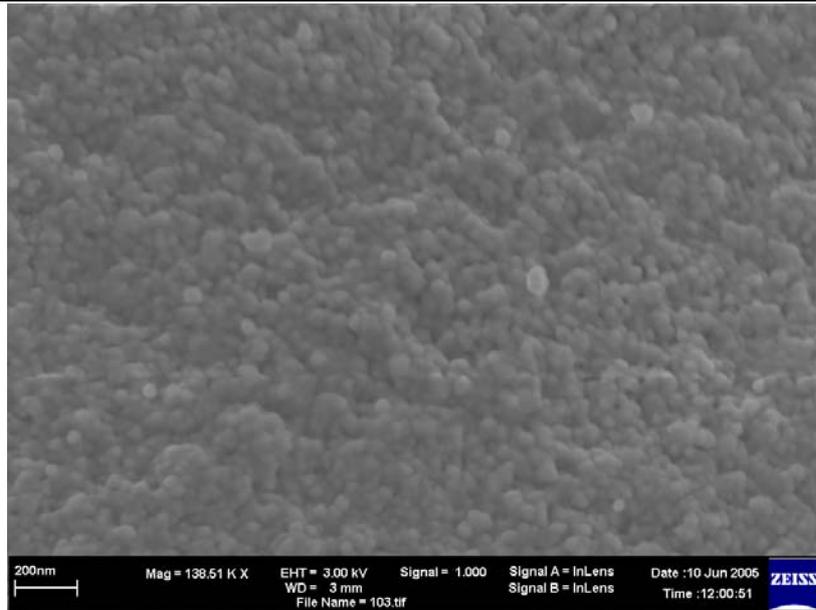


FIGURA 4.25: Partículas aglomeradas sinterizadas a 850°C/3h

Sinterizando as amostras diretamente a 1450°C pode-se observar a formação de lacunas referentes à sinterização preferencial dos aglomerados novamente, mostrados na FIGURA 4.26

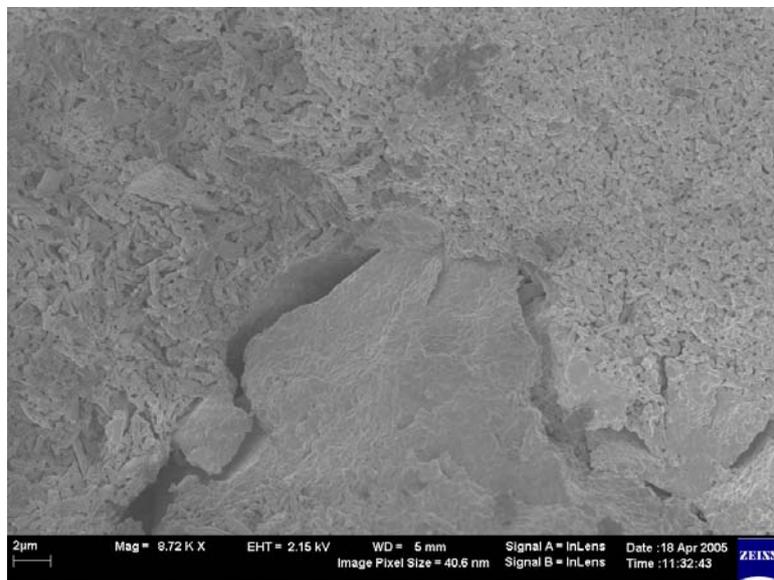


FIGURA 4.26: Densificação e empescoamento das partículas menores com conseqüente abertura de lacunas.

Construindo um gráfico de razão de aquecimento versus temperatura, FIGURA 4.27, pode-se observar que a medida que aumenta-se a razão de aquecimento a tendência dos picos 1 e 2 é de se aproximarem. Então extrapolando os pontos desse mesmo gráfico, a razão de aquecimento “ideal” para que se tivesse os 2 processos atuando simultaneamente, seria a $113^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A ceria dopada com gadolínio, na literatura tem uma temperatura de sinterização próxima a $1400^{\circ}\text{C}/5\text{h}$, enquanto utilizando esse método a temperatura é diminuída para $1250^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ comparadas as obtidas na literatura^{12,16,18, 21,28,30,43}.

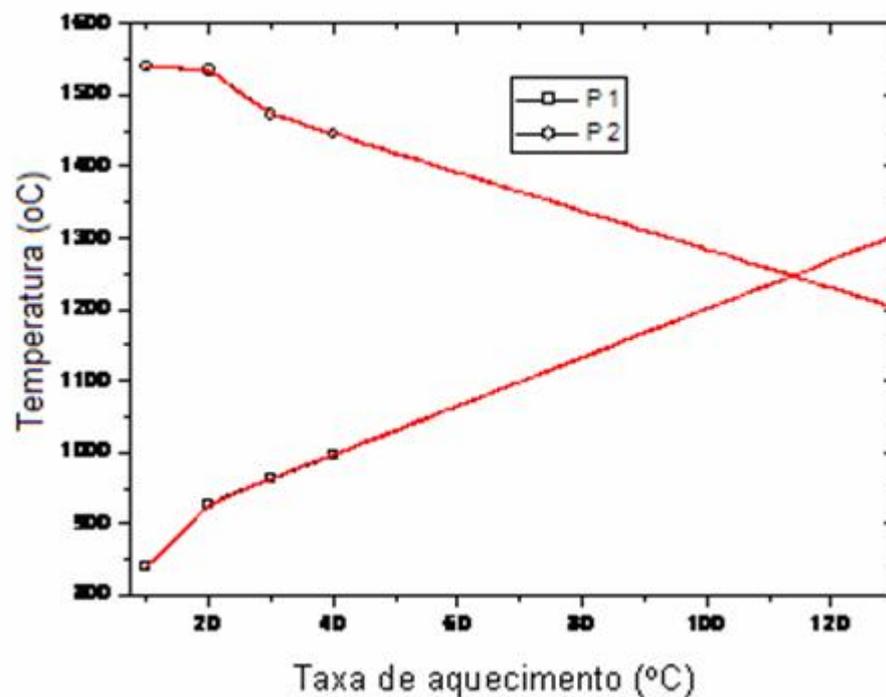


FIGURA 4.27: Temperatura de máxima retração linear em função da razão de aquecimento para ambos os picos , P₁ e P₂.

Essa alta razão de aquecimento foi possível de se conseguir utilizando um sistema com um forno aquecido por microondas.

Com o aumento da razão de aquecimento, tem-se a ocorrência dos 2 processos em conjunto como pode ser evidenciado através da densificação das amostras que ficaram próximas a 98% da teórica calculadas pelo método de Arquimedes. Tanto a densificação, quanto a distribuição de tamanho de grão ficou evidenciada através de imagens de microscopia de varredura, como mostrado na FIGURA 4.28.

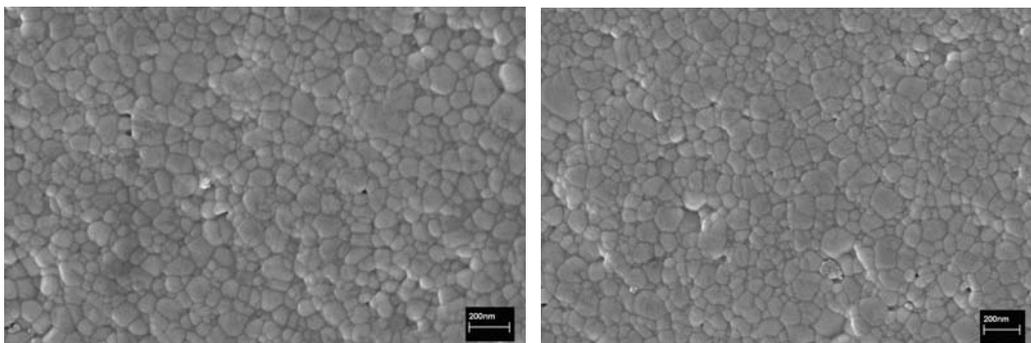
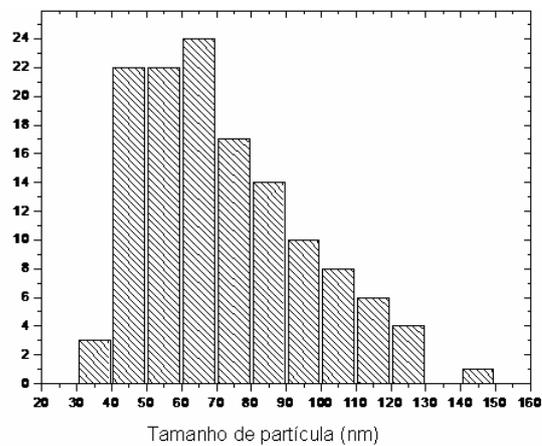


FIGURA 4.28: Histograma de distribuição de tamanho médio de partícula e micrografias de FEG de amostras sinterizadas em microondas a 1250°C/1h com razão de 113°C/min.

Amostras sinterizadas com alta taxa de aquecimento mostraram-se mais homogêneas e mais densas, comparadas as sinterizadas com taxa de

10°C/min. Também se observou um grande crescimento das partículas, tendo as partículas do pó precursor um tamanho médio próximo a 3,5nm e o tamanho médio final após a sinterização próximo a 65 nm.

4.8.Sinterização das amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos.

As análises de dilatométricas das amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos, FIGURA 4.29 a e b, mostram que existem mais de 2 estágios de sinterização ou densificação que fica melhor explicito na FIGURA 4.29b da derivada das curvas de dilatometria. Através das derivadas das curvas de dilatometria podemos observar que há uma intensa densificação em temperaturas próximas a 1450°C, referente à densificação de partículas mais dispersas ou não aglomeradas. Em temperaturas entre 800-1200°C podemos observar vários estágios de densificação que provavelmente é de partículas aglomeradas, mas as quais estão em menor quantidade comparas as que densificam em temperaturas mais altas (1450°C), não sendo descartada a hipótese de alguns picos estarem ligadas às eliminações de carbono residual, devido ao método de síntese. Desta forma, o método de sinterização com razão de aquecimento alta não é necessário neste caso, devido à presença de aglomerados serem menores comparado ao método de coprecipitação. Outro fato a ser observado é que a mudança da quantidade do dopante não influencia significativamente a temperatura de inicio de densificação, como mostrado na Figura 4.29a , onde o início do processo de sinterização para as concentrações de 10,1 5 e 20% de gadolínio estão próximos a temperatura de

800°C (primeiro declive acentuado da curva) mas por outro lado é observado que com o aumento da quantidade de dopante, a temperatura de sinterização é aumentada como descrito na Tabela 4.7, não sendo isso indicativo de uma melhor ou pior densificação.

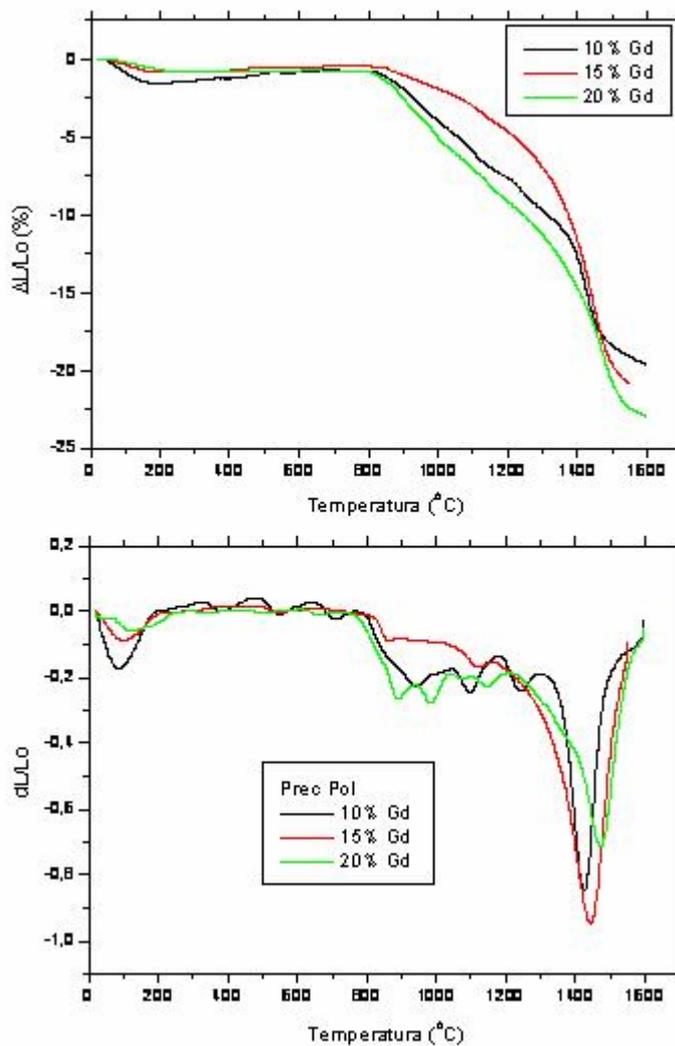


FIGURA 4.29: a) Curva de retração das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos com 10, 15 e 20% de gadolínio. b) Derivadas das curvas de $\Delta L/L_0$ x temperatura.

Esses dados estão de acordo com Rocha et al⁴, pois em seus estudos demonstrou que o aumento da quantidade de gadolínio a densificação desse tipo de material aumenta.

Após a sinterização houve também um grande aumento no tamanho médio de grão próximo a 172 nm, como mostrado na FIGURA 4.30.

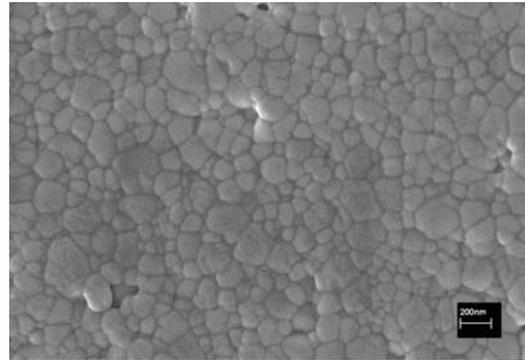
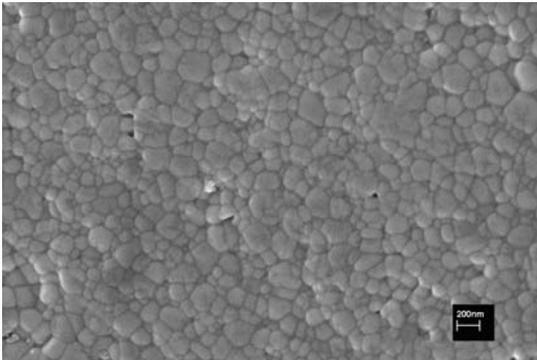
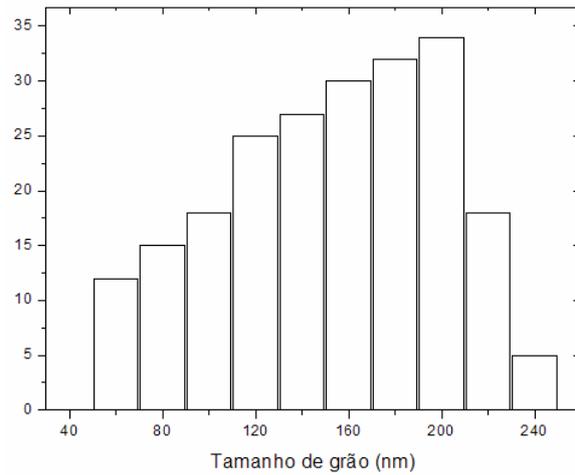


FIGURA 4.30: Micrografia de FEG de amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos e sinterizadas a 1450°C por 4h.

Tabela 4.7: Temperatura de sinterização das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos com diferentes quantidades de gadolínio.

%Gd	Temp. Sinterização (°C)	Densidade Relativa(%)
10	1424	96
15	1440	98
20	1475	98

Devido a diferença de tamanho de grãos obtidos pelo diferentes métodos de síntese, já era esperado que a sinterização das amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos resultaria em amostras densas com grãos maiores comparadas as obtidas pelo método de coprecipitação.

4.9. Estudos de impedância.

A condutividade do grão e do contorno de grão foi obtida utilizando-se espectroscopia de impedância. Os resultados foram representados através de diagramas de Nyquist ($Z'/-Z''$). As regiões de baixa frequência referentes à condutividade do eletrodo não serão representadas neste trabalho. Os diagramas de impedância, na faixa útil de frequência do dispositivo experimental, permitem a observação dos componentes resistivos do eletrólito por meio dos semi-círculos de alta (resistividade intragranular) e média (resistividade intergranular) frequência, ou seja, as condutividades mostradas na FIGURA 4.31, são em relação a condutividade do grão (C_g) e contorno de grão (C_{cg}), ou seja, condutividade relativa ao semi-circulo em alta frequência e média frequência (ver anexo). Neste trabalho será colocado

somente 3 diagramas de impedância a título ilustrativo, dando maior importância aos gráficos de Arrhenius ($\log \sigma \times 1000/T$).

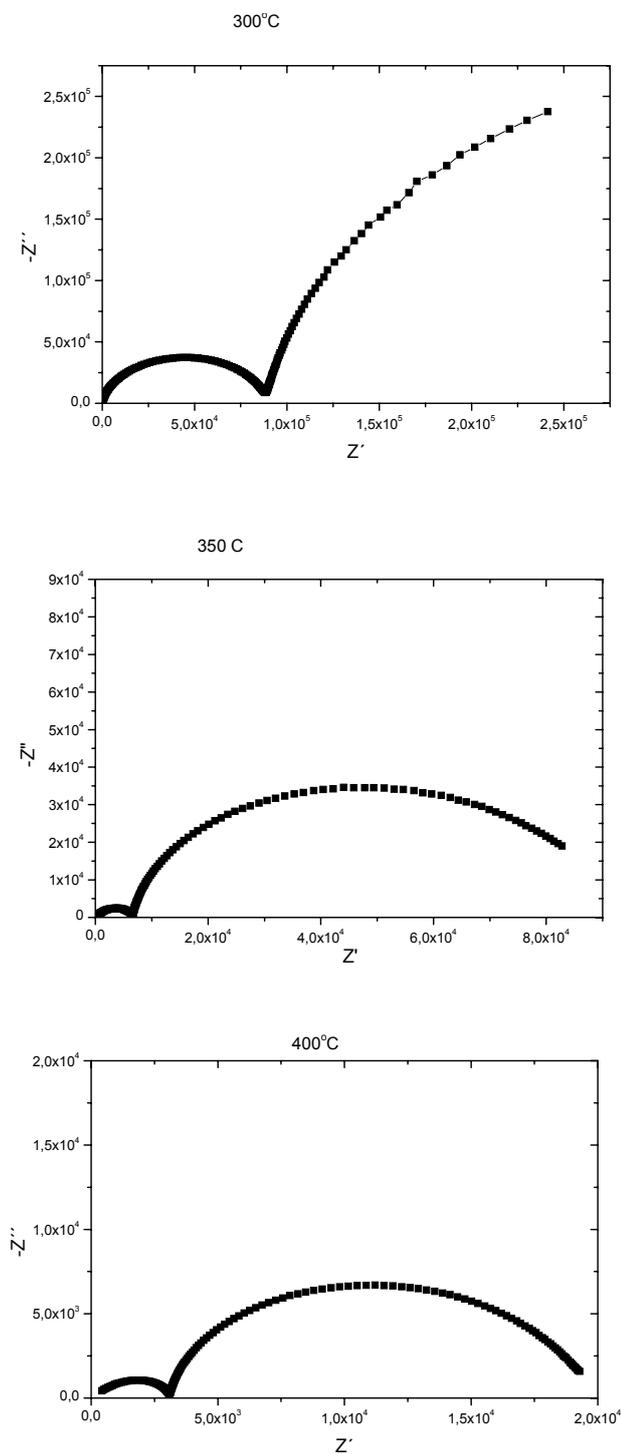


FIGURA 4.31: Diagrama de impedância das amostras: a) CG15 precursores poliméricos a 300°C, b) CG15% coprecipitação a 350°C e c) CG15% coprecipitação a 400°C.

Foram feitas medidas de tempo de estabilidade do eletrólito utilizando como parâmetro de 5h, como mostrado na FIGURA 4.32, e não foram observadas mudanças significativas na condutividade do grão e sim um pequeno aumento da condutividade no contorno de grão, que deve estar associado ao crescimento de partículas. Isto pode ser evidenciado pela diminuição do semi-circulo da FIGURA 4.32b comparada a FIGURA 4.32a. Este fato vem levantar um assunto importante que, apesar deste tipo de síntese ter uma distribuição homogênea de tamanho de grão, a presença dos aglomerados na sinterização contribui para a variação da condutividade com o tempo de uso do material. É importante ressaltar que a condutividade iônica do eletrólito tende a se estabilizar com o tempo de uso, devido a uniformização da microestrutura, ou seja, com o crescimento de grão e a diminuição de pequenos poros remanescentes da sinterização.

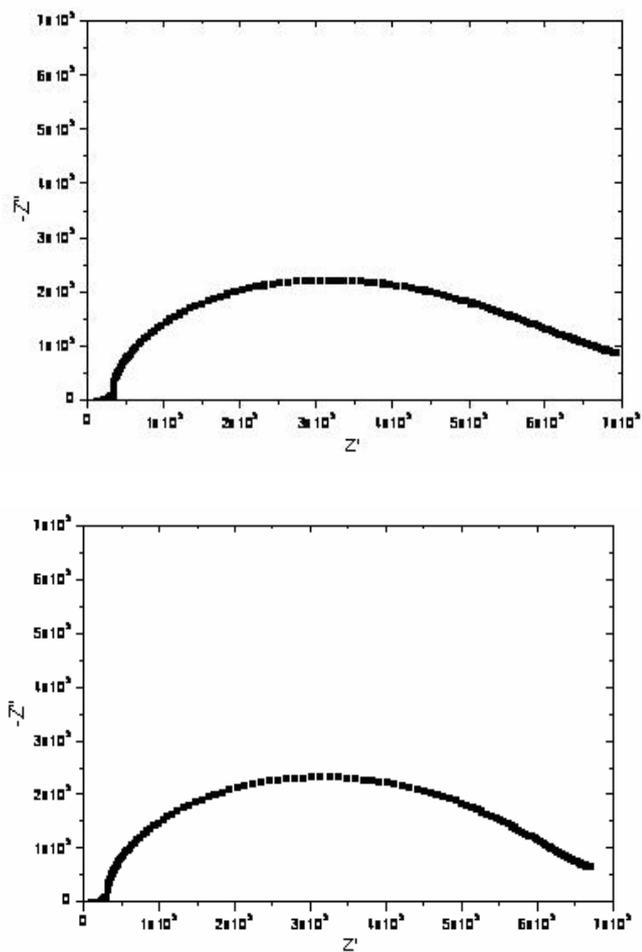


FIGURA 4.32: Diagramas de impedância do CG15 obtidos após tempo de estabilização de a) 30min e b) 5h.

Os gráficos de Arrhenius ($\log \sigma \times 1000/T$) das amostras com diferentes concentrações de dopantes sintetizadas pelo método de coprecipitação, está ilustrada na FIGURA 4.33 e as energias de ativação são ilustradas na Tabela 4.8. As energias de ativação foram calculadas com base nas condutividades do grão e do contorno de grão.

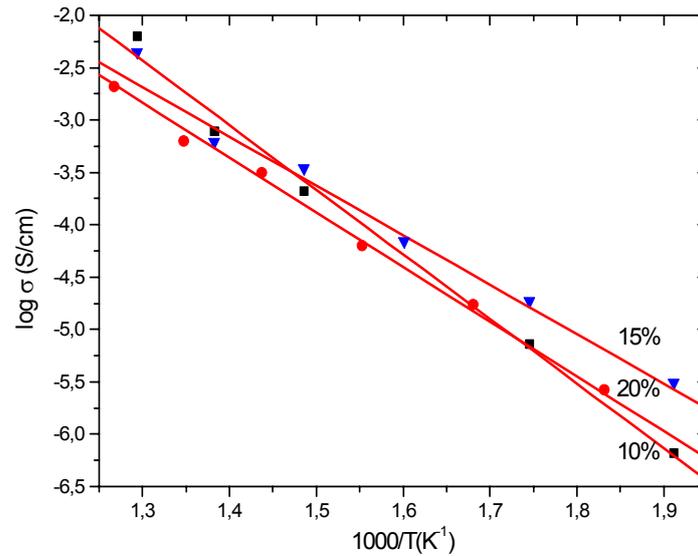


FIGURA 4.33: Gráficos de Arrhenius das amostras sintetizadas por coprecipitação.

Tabela 4.8: Energia de ativação da céria dopada com diferentes porcentagem de gadolínio sintetizadas pelo método dos coprecipitação, considerando as condutividades inter e intragranular.

%Gd	Energia Ativação (eV)
10	1,12
15	0,98
20	1,03

Os gráficos de Arrhenius das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos são ilustrados e suas respectivas energias de ativação mostradas na TABELA 4.9.

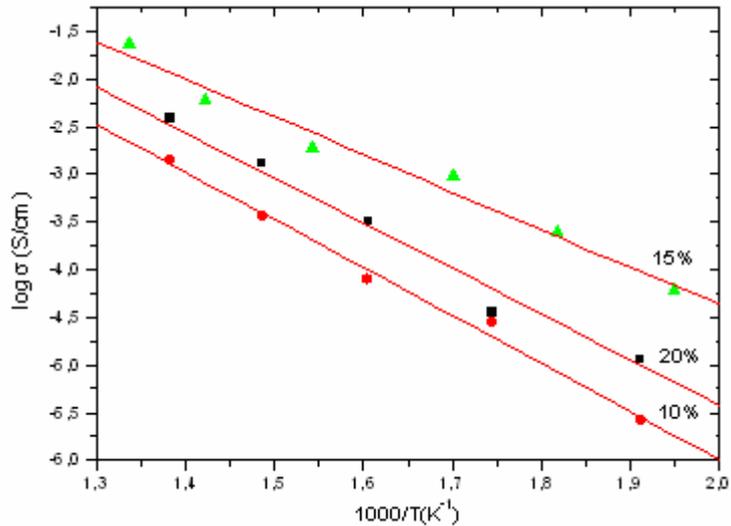


FIGURA 4.34: Gráficos de Arrhenius das amostras sintetizadas por precursores poliméricos.

Tabela 4.9: Energia de ativação da céria dopada com diferentes porcentagem de gadolínio sintetizadas pelo método de precursores poliméricos considerando as condutividades inter e intragranular.

%Gd	Energia Ativação (eV)
10	1,07
15	0,89
20	0,91

Observa-se que as amostras com dopagem de 15% de gadolínio é a que apresenta maior condutividade intergranular, bem como uma menor energia de ativação, estando de acordo com os valores encontrados na literatura⁴³. Pode-se observar que a condutividade é significativamente aumentada até a dopagem de 15%, isso devido ao aumento das vacâncias de oxigênio (V_{O})

como relatado na literatura^{4,12}. A diminuição da condutividade iônica para concentrações >15% é devido à formação de defeitos de associação segundo Dikmen et al.¹²

Comparando a condutividade iônica, bem como as energias de ativação das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos e pelo método de coprecipitação em todas concentrações de dopante, pode-se observar que as amostras sintetizadas pelo precursores poliméricos demonstram uma maior condutividade iônica do que as sintetizadas pelo método de coprecipitação, isto provavelmente é devido ao tamanho de grão obtido pelo método dos precursores poliméricos, sendo estes maiores em relação aos obtidos por coprecipitação. Tanto os valores de condutividade iônica quanto as energias de ativação são comparáveis aos melhores resultados encontrados na literatura^{12,18,29,45,50,61}

Já analisando os diagramas de impedância, pode-se concluir que a resistividade total do eletrólito está diretamente ligada a resistividade do contorno de grão, ou seja: $R_{cg} > R_g$. Então, partículas nanométricas são mais eficientes para a densificação do eletrólito, mas em contrapartida não tem uma boa eficiência na condutividade total do eletrólito, visto que a área de contorno de grão presentes em eletrólitos com partículas nanométricas é maior em relação a eletrólitos com partículas maiores. Por exemplo: fazendo-se uma proporção da resistência do grão com a resistência do contorno de grão tem-se praticamente 1: 20, ou seja, a grande barreira de resistência a mobilidade dos íons de oxigênio está no contorno de grão. Perez et al[59] em seu trabalho mostrou que a adição de cobalto no contorno de grão aumenta significativamente a condutividade do mesmo, devido ao preenchimento da

interface contorno de grão/contorno de grão, sem que interfira em suas propriedades, sendo assim uma boa alternativa na utilização de partículas nanométricas em células combustíveis de óxido sólido.

CONCLUSÃO

5. CONCLUSÃO

Pelo método de coprecipitação estudado nesse trabalho foi possível obtermos materiais nanométricos como a céria pura e também as fases $Ce_{1-x} Gd_x O_{1.9-\delta}$ com $x=0,1$; $0,15$ e $0,20$, ou seja, esse método proporciona uma reação de estado sólido a temperatura ambiente. Este é um método fácil de síntese da céria pura e céria dopada com gadolínio nanométrica.

A aproximação dos 2 mecanismos de sinterização através do aumento da razão de aquecimento favoreceu a obtenção de uma microestrutura final mais homogênea, comparadas com taxas de aquecimento menores. O aumento da razão de aquecimento possibilita a ativação conjunta dos mecanismos de transporte de massa para diferentes tamanhos de grãos. Esse estudo vem colaborar com o melhoramento no processo de densificação de cerâmicas obtidas a partir de métodos de síntese que apresentam aglomerados em sua microestrutura final, tais como Pechini, precipitação, complexação com ácido cítrico, de fluxo, decomposição de organometálico etc.

O método dos precursores poliméricos demonstrou ser também eficiente para a síntese da céria dopada com gadolínio em todas as composições propostas.

Comparando os 2 métodos de síntese, o de coprecipitação é o mais eficiente pois não é necessário tratamento térmico para obtenção da céria dopada com gadolínio; as partículas obtidas através deste tem uma maior área superficial e conseqüentemente um menor tamanho de partícula; este também é livre de carbono residual; método mais limpo e de menor custo.

A utilização do método de coprecipitação utilizando um sistema hidrotermal com aquecimento por microondas contribuiu para obtenção de nanofitas, ou seja, de uma nanoestrutura diferente as obtidas convencionalmente, indicando ser essas mais indicadas na utilização em catálises à base de céria, comparadas as morfologias convencionais.

A não utilização de tratamento térmico na síntese por coprecipitação leva a partículas com distribuição de tamanho homogêneo, menores tamanhos de partículas e melhor processamento quando comparado ao método dos precursores poliméricos sendo estes 2 métodos de síntese indicados na fabricação de partículas nanométricas.

SUGESTÕES

PARA

TRABALHOS

FUTUROS

-Investigação das propriedades Luminescentes da céria dopada com gadolínio, visto que em prévios estudos foi detectada a luminescência desse material.

-Estudar a influência das vacâncias na luminescência.

-Fazer estudos catalíticos das partículas aproximadamente esféricas e das fitas de CGO.

-Estudar sua propriedade como bloqueadores de U.V.

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ SANTHA N.I. et al “Effect of Doping on the Dielectric Properties of Cerium Oxide in the Microwave and Far-infrared Frequency Range” *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**: [7] 1233-1237 2004.
- ² SKINNER S.J. and KILNER J.A. “Oxygen ion conductors general” *Physical Review B*, **44**:, 10, 1991.
- ³ KRÖGER F.A., VINK H.J., “Potential rare earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation I. Characterisation and catalytic activity with O₂” *Solid State Physics*, **3**: 223, 1956.
- ⁴ ROCHA R. A. , MUCCILLO E.N.S. “Effect of calcination temperature and dopant content on the physical properties of ceria-gadolinia prepared by the cation complexation technique”. *Cerâmica* **47**: (304) 2001.
- ⁵ <http://www.ceeeta.pt/downloads/pdf/Pilhas.pdf>
- ⁶ STEELE B. C. H., “Oxygen ion conductors” *Solid State Ionics* **129**: 95, 2000.
- ⁷ KHARTON V. V. et al, “Low temperature and H₂ selective catalysts for ethanol steam reforming” *J. Mat. Sci.* **36** 1105, 2001.
- ⁸ RALPH J. M., SCHOELER A. C., KRUMPELT M., “Composite ceria oxide electrolytes” *J. Mat. Sci.* **36**: 1161,2001.
- ⁹ KOSTOGLLOUDIS G. Ch; et al; “ Chemical compatibility of pervskite oxide SOFC cathodes with doped lanthanum gallate solid eletrolyte” *Solid State Ionics*, **134**, 127-138, 2000
- ¹⁰REY J. F. Q., MUCCILLO E. N. S. “Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-ítria” *Cerâmica* **48** (307) 2002.
- ¹¹YUGAMI H., Nakajima A., Ishigame M. “Local structure in superionic conductor Y₃₊ doped ceria studied using site-selective spectroscopy”. *Physical Review B*, **44**, 10, 1991.
- ¹²DIKMEN S., SHUK P., GREENBLATT M., GOCMEZ H. “Hydrothermal synthesis and properties of Ce_{1-x} Gd_x O_{2-δ} solid solutions” , *Solid State Sciences* **4**: 585-590, 2002.
- ¹³YAMAZOE, N., an MIURA,N. “*Prospectand problems of solid electryte based oxigenic gas sensor*”. *Solid State Ionic*, **86**:, 987, 1996.

¹⁴ SHUK, P. et.al. “Oxid ion conducting solid eletrolytes based on Bi_2O_3 .” Solid State Ionic **89**: 179, 1996.

¹⁵ BOIVIN, J.C. et al. “Eletrode-eletrolyte BIMEVOX system for moderate temperature oxygen separation.” Solid State Ionic, **113**: 639, 1998.

¹⁶ STEPHANIE J.A LIVERMORE; COTTON J.W.; ORMEROD R.M. “Fuel reforming and eletrical performance studies in intermediate temperature ceria-gadolinia-based SOFCs” Journal of Power Sources, **86**:,411, 2000

¹⁷ GARY J. ET et al.”Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen” Journal of Catalysis **245**: 326, 2007.

¹⁸ NAMJIM KIM; BYONG-HO KIM; DOKYOL LEE; “ Effect of co-dopant addition on properties of gadolinia-doped ceria eletrolyte” Journal of Power Sources **90**:, 139, 2000

¹⁹ SWARTZ S.L. and DAWSON W.J. “Composite ceria eletrolytes” NexTech Materials, Ltd. Worthington, Ohio **43**:133, 2002.

²¹ INABA H. NAKAJIMA T. and TAGAWA. “Sintering behaviors of ceria and gadolinioa-doped ceria” Solid State Ionics **106**: 263,1998.

²² MURRAY E.P. and BARNETT “LSMO-CGO composite cathodes for solid oxide fuel cells” Solid State Ionics. **143**:265, 2001.

²³ ATKINSON A. “Chemically-induced stress in gadolinium-doped ceria solid oxide fuel cell electrolytes” Solid State Ionics. **95**: 249, 1997.

²⁴ SONG H.Z. et al. “Aerosol-assisted MOCVD growth of Gd_2O_3 -doped CeO_2 thin SOFC electrolyte film on anode substrate” Solid State Ionics.**156**: 249, 2003.

²⁵ YARONG WANG et al. “Low- temperature syntesis of praseodymium-doped ceria nanopowders” J. Am. Soc. **85**: [12] 3105, 2002.

²⁶ YU J.C. ZHANG L. and LIN J. “Direct sonochemical of high-surface-area nanoporous ceria and ceri-zirconia solid solution” J. Colloide and Interface Science **260**: 240, 2003.

²⁷ VAN HERLE et al “Oxalate coprecipitation od doped ceria power for tape casting” Ceramic International. **24**:229, 1998.

²⁸ JOO-SIN LEE et al. “Effects of alumina additions on sintering behavior of gadolinia-doped ceria” Ceramics International. **30**: 92, 1997.

-
-
- ²⁹ SHAOWU ZHA et al “Effect of Gd(Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxid fuel cells” *J.Power Sources*, **115**: 44, 2003.
- ³⁰ YUAN JI et al. “ Single intermedium-temperature SOFC prepared by glycine-nitrate process” *Journal of Alloys and compounds* **353**: 257, 2003.
- ³¹ Revista FAPESP, edição 131, 87-89, Janeiro 2007
- ³² KOLLI T.; et al, “Catalytic partial oxidation of ethanol over noble metal catalyts” *Catal. Today* **100**: 297, 2005.
- ³³ GRANGER P.; Delannoy, L.; Lecomte, J. J.; Dathy, C.; Praliaud, H.; Leclercq, L.; Leclercq, G. “Potential rare-earth modified CeO₂ catalyts for soot oxidation Part III. Effect of dopant loading and calcination temperature on catalytic activity with O₂ and NO + O₂” *J.Catal.*, **207**:, 202, 2002.
- ³⁴ LECOMTE J.; Granger, P.; Leclercq, L.; Lamonier, J.-F.; Aboukais, A. Selective production of hydrogen via oxidative steam reforming”of methanol using Cu–Zn–Ce–Al oxide catalyts” *Colloid Surf. A*, **158**: 241,1999.
- ³⁵ HOLLES, J. H.; Switzer, M. A.; Davis, R. J. “Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalyts for steam reforming of ethanol” *J. Catal.* **190**: 247, 2000.
- ³⁶ FORNASIERO P.; RAO G. R.; KASPER J.; ELARIO, F. L.; GRAZIANI M. “Ethanol Reactions over the Surfaces of Noble Metal/Cerium Oxide Catalyts” *J. Catal.* **175**, 269, 1998.
- ³⁷ RAO G. R.; FERMASIO P.; Di, Monte, R.; KASPER, J.; VLAIC, G.; BALDUCCI, G.; “Water–gas shift activity of doped Pt/CeO₂ catalyts” *J. Catal.* **162**, 1, 1996.
- ³⁸Zhou K. et al. “Ethanol steam reforming overNi/MxO_y–Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalyts: Influence of support on the hydrogen production” *Journal of Catalysis* **229**: 206, 2005.
- ³⁹ KEBIN ZHOU et al “Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes”. *Journal of Catalysis* **229**: 206, 2005.
- ⁴⁰ Yoshida Y. et al. “Water–gas shift activity of doped Pt/CeO₂ catalyts” *Catalysis Today* **115**: 95, 2006.
- ⁴¹ MAINAK DAS et al. “Auto-catalytic ceria nanoparticles offer neuroprotection to adult rat spinal cord neurons”. *Biomaterials* **28**: 1918, 2007.
- ⁴²TROVARELLI A., “Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials” *Catal. Rev.-Sci Eng.* **38**: (4):439, 1996.

-
-
- ⁴³ ZHA S., XIA C., MENG G. "Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells". *Journal of Power Sources* **115**: 44, 2003.
- ⁴⁴ WANG Y., MORI T., JI-GUNG LI, and IKEGAMI T. "Low-temperature synthesis of praseodymium-doped ceria nanopowders". *J.Am.Ceram.Soc* **85** [12] 3105, 2002.
- ⁴⁵ JI-GUANG LI, IKEGAMI T., WANG Y. and MORI T. "10-mol%-Gd₂O₃-doped CeO₂ solid solutions via carbonate coprecipitation: A comparative study" *J.Am.Ceram.Soc* **86** [6] 915, 2003.
- ⁴⁶ DJURICIC B. and PICKERING S., "Nanostructured Cerium Oxide: Preparation and Properties of Weakly-agglomerated Powders". *Journal of European Ceramic Society* **19**: 1925, 1999.
- ⁴⁷ WANG S. and MAEDA K. "Direct formation of crystalline gadolinium-doped ceria powder via polymerized precursor solution" *J.Am.Ceram.Soc* **85** [7] 1750, 2002.
- ⁴⁸ ROCHA R. A. , MUCCILLO E.N.S. "Effect of calcination temperature and dopant content on the physical properties of ceria-gadolinia prepared by the cation complexation technique". *Cerâmica* **47** (304) 2001
- ⁴⁹ BONDIOLI F., CORRADI A.B., MANFREDINI T. "Nonconventional synthesis of praseodymium-doped ceria flux method". *Chem. Mater.* **12**: 324, 2000.
- ⁵⁰ SONG H.Z., WANG H.B., ZHA S.W., PENG D.K., MENG GY. "Aerosol-assisted MOCVD of Gd₂O₃-doped CeO₂ thin SOFC electrolyte film on anode substrate". *Solid State Ionics* **156**: 249, 2003.
- ⁵¹ CERQUEIRA, M.N. *Síntese de Óxidos pelo Método Pechini*, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1996. Tese de doutorado, 36 p
- ⁵² BAYTHOUN M.S., SALE F.R., "Composite ceria electrolytes" *J. Mat. Sci.* **17**: 2757, 1982.
- ⁵³ BAYTOUN M.S.G. and SALE F.R. "Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen" *Journal Materials Science* **17**: 757, 1993.
- ⁵⁴ BACCAN N., ANDRADE J.C., GODINHO O.E.S., BARONE J.S. " Química Analítica Quantitativa Elementar " 3^a ed. Revisada, ampliada e reestruturada 2001.
- ⁵⁵ VOLANTI D.P. et al "Materiais Nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas" **63**: 352, 2007.
- ⁵⁶ MATTA J., COURCOT D., ABI-AAD E., and ABOUKAYS A. 'Identification of Vanadium Oxide Species and Trapped Single Electrons in Interaction with the

CeVO₄ Phase in Vanadium-Cerium Oxide Systems. ⁵¹V MAS NMR, EPR, Raman, and Thermal Analysis Studies". Chem. Mater. **14**: , 4118, 2002.

⁵⁷ GARCÍA-MURILLO A., LUYER C.L., DUJARDIN C., PEDRINI C., MUGNIER J. "Elaboration and characterization of Gd₂O₃ waveguiding thin films prepared by sol-gel process". Optical Materials **16**: 39, 2001.

⁵⁸ WENDLANDT W.W.- Thermal Analysis. 3^o edition, 1985.

⁵⁹ Bharat L. Newalkar A. , Sridhar Komarneni, Hiroaki Katsuki. "Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of barium titanate powders" Materials Research Bulletin **36**: 2347, 2001.

⁶⁰ LEITE E.R. et al. " The effect of heating rate on the sintering of agglomerated NaNO₃ powders" Journal of Materials Science **33**: 4791, 1998.

⁶¹ YAUN JI et. al " Single intermedium temperature SOFC prepared by glycine-nitrate process" Journal Alloys compounds **353**: 257, 2003.