



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

(P²CEM)

TESE DE DOUTORADO

JOÃO DOMINGOS COVELLO CARREGOSA

**SÍNTESE E PROPRIEDADES DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS COMPOSTOS A BASE
DE CÉRIA E CERATO DE BÁRIO**

Fevereiro de 2022

São Cristóvão, SE

**SÍNTESE E PROPRIEDADES DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS E COMPOSTOS A BASE
DE CÉRIA E CERATO DE BÁRIO**

João Domingos Covello Carregosa

**Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de
Materiais.**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosane Maria Pessoa Betâncio Oliveira

Fevereiro de 2022

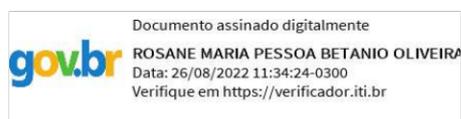
São Cristóvão, SE

**“SÍNTESE E PROPRIEDADES DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS COMPOSTOS A
BASE DE CÉRIA E CERATO DE BÁRIO”**

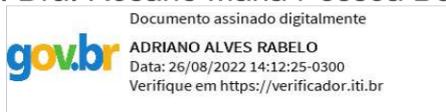
João Domingos Covello Carregosa

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

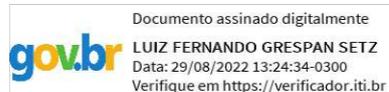
Aprovada por:



Profa. Dra. Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira



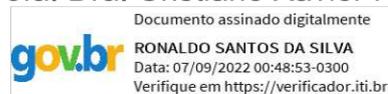
Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo



Prof. Dr. Luiz Fernando Grespan Setz



Profa. Dra. Cristiane Xavier Resende



Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Fevereiro/2022

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

C314s Carregosa, João Domingos Covello
Síntese e propriedades de eletrólitos sólidos compostos a base de céria e cerato de bário / João Domingos Covello Carregosa ; orientadora Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira. - São Cristóvão, 2022.
87 f.: il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2022.

1. Eletrólitos. 2. Sinterização. 3. Análise térmica. I. Oliveira, Rosane Maria Pessoa Betânio orient. II. Título.

CDU 66.017

RESUMO

SÍNTESE E PROPRIEDADES DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS COMPOSTOS A BASE DE CÉRIA E CERATO DE BÁRIO

João Domingos Covello Carregosa

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

A busca por alternativas energéticas se faz bastante presente no atual cenário do planeta. Uma solução em ascensão são as células a combustível, que têm como princípio a conversão de energia química, através da reação de oxidação do combustível, em energia elétrica. Entre os componentes principais destas células temos o eletrólito sólido, condutor iônico. Um caminho sinérgico de propriedades para obtenção de eletrólitos com alta condutividade iônica, estabilidade química e mecânica, pode ser o desenvolvimento de materiais compósitos, dentre os quais se destacam $Ba(Ce,Zr)O_3$ e CeO_2 dopados com íons trivalentes. Neste trabalho Gd^{3+} e Sm^{3+} foram utilizados como íons dopantes, com o intuito de se obter uma camada de bloqueio para suprimir a condutividade eletrônica na fase CMO ($Ce_{1-x}M_xO_{2-x/2}$) e aumentar a condução iônica na fase BCMO ($BaCe_{1-x}M_xO_{3-x/2}$) onde $M = 20\%$ em mol de Gd^{3+} e Sm^{3+} . Além disso, também verificou-se o efeito da adição do CuO (1%p) no comportamento de sinterização e na microestrutura de cerâmicas à base de céria. Para tal, pós de composição BCMO-CMO foram obtidos via coprecipitação. O comportamento térmico dos pós precursores foi avaliado por termogravimetria. Com base nos resultados de análise térmica, os pós foram calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h e caracterizados por difratometria de raios X (DRX). Os pós calcinados foram prensados uniaxialmente e sinterizados a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h, em atmosfera de ar. As medidas de

densidade relativa e a caracterização microestrutural das amostras sinterizadas foram realizadas pelo método de imersão de Arquimedes e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente. Os resultados de difração de raios X indicaram a obtenção de pós de soluções sólidas. O efeito do CuO como aditivo de sinterização tornou-se significativo na redução da temperatura de densificação das cerâmicas, na ordem de 300°C. Em geral, esta técnica de síntese provou ser uma abordagem eficaz para diminuir a temperatura de sinterização de cerâmicas a base de CeO₂ com propriedades elétricas aprimoradas.

Palavras-chave: Eletrólito, síntese, aditivo de sinterização, análise térmica, caracterização.

ABSTRACT

SÍNTESE E PROPRIEDADES DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS E COMPOSTOS A BASE DE CÉRIA E CERATO DE BÁRIO

João Domingos Covello Carregosa

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Alternative energy is a very present search in the current scenario of the planet. A solution in are as fuel cells, have as principle the conversion of chemical energy, through the reaction of fuel operation, in energy. Among the main components of these cells we have the solid electrolyte, ionic conductor. A synergistic path of properties for CeO_2 can develop electrical activity with high chemical and mechanical stability, among which $\text{Ba}(\text{Ce,Zn})\text{O}_3$ stands out and the development of ions with trivalent ions. In this work Gd^{3+} and Sm^{3+} were used as dopant ions, in order to obtain a blocking layer to suppress electronic conductivity in the CMO phase ($\text{Ce}_{1-x}\text{MxO}_{2-x/2}$) and increase ionic conductivity in the BCMO phase ($\text{BaCe}_{1-x}\text{MxO}_{3-x/2}$) where M = 20% in mol of Gd^{3+} and Sm^{3+} . In addition, the effect of the addition of CuO (1%w) on the sintering behavior and microstructure of ceria-based ceramics was also verified. For this purpose, powders of BCMO-CMO composition were obtained via coprecipitation. The thermal behavior of the precursor powders was evaluated by thermogravimetry. Based on the results of thermal analysis, the powders were calcined at 600°C for 1 h and characterized by X-ray diffractometry (XRD). The calcined powders were uniaxially pressed and sintered at 1400°C for 1h in an air atmosphere. Relative density measurements and microstructural characterization of

the sintered samples were performed by the Archimedes immersion method and by scanning electron microscopy (SEM), respectively. The X-ray diffraction results indicated the obtaining of powders from solid solutions. The effect of CuO as a sintering additive became significant in reducing the densification temperature of ceramics, in the order of 300 °C. Overall, this synthesis technique proved to be an effective approach to lowering the sintering temperature of CeO₂-based ceramics with improved electrical properties.

Keywords: Electrolyte, synthesis, sintering additive, thermal analysis, characterization.

A João Miguel, meu filho.
- *João Domingos*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha orientadora Prof^a. Rosane M. P. Betânio Oliveira por toda a orientação recebida ao longo de minha vida acadêmica e profissional, por ter me acolhido com muita paciência, zelo e atenção desde o início, sempre disposta a me ouvir e aconselhar em momentos difíceis ao longo dessa jornada, as vezes árdua e nada fácil em alguns momentos.

Agradeço ao Prof. Daniel A. Macedo pela disposição em colaborar ao longo da minha formação. Agradeço também à João Paulo Grilo, por ter dedicado um pouco de seu tempo para realizar análises de impedância em Aveiro, Portugal.

Agradeço ao pessoal da UFRN pelo acolhimento, e por cooperar na utilização dos fornos, ensaios de dilatométrica e procedimentos.

E por último, mas não menos importante, a todos os meus colegas e familiares que me acompanharam ao longo dessa jornada acadêmica contribuindo em momentos de descontração, alegria e lazer, necessários.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

“Sempre haverá aqueles que, cansados de competir, desejam escapar da gritaria do estádio e observar o tempo a partir da serenidade dos relógios sem ponteiros. Quando isso passa pela cabeça (mais cedo ou mais tarde, sempre ocorre) para torna-lo realidade, é imprescindível ter os dois olhos bem abertos: o direito para ter consciência de entender, saborear e apreciar o mínimo da vida; o esquerdo para garantir que na geladeira sempre haja recursos suficientes que possam nos manter dignamente até que a vida nos separe”

(Joaquin Lorente)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo da estrutura cristalina da céria dopada, onde M representa o elemento dopante. As posições 2, 3 e 4 são as posições de rede para as quais a lacuna de oxigênio (1) se pode mover [52].	9
Figura 3 - Esquema da evolução do processo de sinterização. (a) partículas após a prensagem, (b) coalescência das partículas e formação de poros e (c) com o avanço da sinterização os poros mudam de tamanho e forma [29].	31
Figura 4 - Esquema de um diagrama de impedância idealizado contendo três semicírculos [107].	34
Figura 5 - Difratoformas de raios X da céria dopada com Gd e Sm.	44
Figura 6 - Difratoformas de raios X do cerato de bário dopado com Gd e Sm.	45
Figura 7 - Curvas termogravimétricas dos pós a base de céria obtidos por coprecipitação.	47
Figura 8 - Curvas termogravimétricas dos pós a base de cerato de bário obtidos por coprecipitação.	48
Figura 9 - Curvas de DTA das amostras a base de céria.	48
Figura 10 - Curvas de DTA das amostras a base de cerato de bário.	49
Figura 11 - Difratoformas de raios X do cerato de bário dopado com Gd e Sm.	50
Figura 12 - Micrografia do cerato de bário obtido via coprecipitação.	51
Figura 13 – Micrografia da céria obtida via coprecipitação.	52
Figura 14 - Curva dilatométrica das amostras dopadas com Gd e 1%p de CuO.	53

Figura 15 - Curvas dilatométricas das amostras dopadas com Sm e 1%p de CuO.....	54
Figura 16 - Curva dilatométrica da amostra CGO20 sem aditivo de sinterização (CuO).	55
Figura 17 - Imagens de MEV obtidas das amostras sintetizadas à 1400°C, lixadas, polidas e atacadas termicamente a 1350°C por 15 min, das composições: a) BCSO50 – CSO50 b) BCSO25 – CSO75; c) BCSO75 – CSO25; d) BCGO25 – CGO75; e) BCGO50 – CGO50; f) BCGO25 – CGO75	56
Figura 18 - EDS das cerâmicas BCGO50 – CGO50	57
Figura 19 - EDS das cerâmicas BCSO50 – CSO50	58
Figura 20 – Gráfico de Arrhenius da condutividade total de CeO ₂ comercial sinterizado a 1500 °C.	60
Figura 21 - Gráfico de Arrhenius para condutividade total da cerâmica BCSO50 – CSO50	61
Figura 22 – Gráfico de Arrhenius para condutividade total da cerâmica BCGO25-CGO75	61
Figura 23 - Gráfico de Arrhenius para condutividade total da cerâmica BCSO75-CSO25	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Legenda das formulações sintetizadas via coprecipitação	36
Tabela 2 - Legenda dos compostos dopados com Gd.e Sm com 1%p de CuO	38
Tabela 3 - Tamanho médio de cristalito	46

SUMÁRIO

RESUMO	ii
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
2.1. Objetivo Geral	6
2.2. Objetivos Específicos.....	6
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
3.1. Materiais Aplicados como Eletrólitos Sólidos.....	7
3.1.1. Céria	8
3.1.2. Cerato de Bário.....	11
3.2. Síntese e Dopantes.....	12
3.3. Microestrutura e Sinterabilidade.....	16
3.4. Eletrólitos Sólidos de Células a Combustível.....	21
3.5. Compositos - Céria e Cerato de Bário.....	23
3.6. Síntese de Pós Cerâmicos.....	26
3.7. Influência da Microestrutura e Dopantes	28
3.8. Sinterização	30
3.9. Espectroscopia de Impedância	32
4. METODOLOGIA	35

4.1.	Síntese e Processamento	35
4.2.	Análise Térmica	37
4.3.	Processamento dos pós	37
4.4.	Caracterização Microestrutural.....	39
4.5.	Caracterização Morfológica e Microestrutural	40
4.6.	Dilatometria.....	40
4.7.	Ensaio de Imersão.....	40
4.8.	Espectroscopia de Impedância	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1.	Caracterização dos pós a verde por DRX.....	43
5.2.	Análise Térmica (TG e DTA)	46
5.3.	Caracterização por DRX dos pós calcinados co-dopados	49
5.4.	Análise morfológica dos pós obtidos via coprecipitação	51
5.5.	Dilatometria.....	52
5.6.	MEV das cerâmicas	55
5.7.	Caracterização Elétrica.....	58
6.	CONCLUSÕES.....	63
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1. INTRODUÇÃO

Projeta-se na literatura que até 2050 a demanda mundial de energia elétrica será da ordem de 600 -1000 EJ, sendo que em 2008 a demanda foi de aproximadamente 500EJ [1]. Atualmente a maioria da demanda energética é suprida por combustíveis fósseis. No entanto, devido a limitação das fontes de recursos fósseis e a necessidade global de reduzir a emissão de gases que provocam o efeito estufa, há um crescente interesse no desenvolvimento de energias renováveis com um menor impacto ambiental [2]. As células a combustível podem ser boas substitutas das fontes de energia convencionais, com flexibilidade de combustíveis e alta eficiência energética, apresentam capacidade de fornecer energia de maneira portátil ou estacionária e possibilidade de substituição dos motores de combustão interna dos veículos por estas células [3, 4].

O crescente interesse pelas células a combustível, associado à busca por fontes alternativas e renováveis de geração de energia, é motivado pelo grande potencial de aplicação destes dispositivos na produção de sistemas estacionários, portáteis e em meios de transporte. As principais vantagens das células a combustível em relação às baterias convencionais são: maior densidade energética, flexibilidade de tamanho (modularidade), menor peso específico e maiores tempos de vida útil [5].

A unidade básica de uma célula a combustível, denominada célula unitária, é composta por dois eletrodos separados por um eletrólito, estando os eletrodos eletricamente conectados a um circuito externo, ligados por interconectores. O eletrólito é um material denso que permanece em contato direto com os eletrodos porosos, denominados ânodo e cátodo. Os eletrodos são expostos a gás ou líquido combustível (ânodo) e oxidante (cátodo) [6].

Durante muitos anos, o material mais utilizado e desenvolvido tecnologicamente para eletrólitos foi o óxido de zircônio estabilizado com 8% em mol de óxido de ítrio (YSZ),

$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$, uma cerâmica com condutividade iônica de 0,1 S/cm a 1000 °C [7-9]. A zircônia na fase cúbica apresenta uma maior condutividade iônica e também uma melhor estabilidade mecânica quando comparado com a fase monoclinica e tetragonal. Por essa razão, a adição do óxido de ítrio tem como objetivo estabilizar a fase cúbica da zircônia a partir da temperatura ambiente [10]. No entanto, a alta temperatura de operação acarreta em desvantagens como a limitada seleção de materiais, devido a incompatibilidade na expansão térmica, e reduzido tempo de vida dos componentes da célula, como uma consequência da degradação térmica, processos de corrosão e interdifusão na interface eletrodo/eletrólito [11-14], além da impossibilidade de serem utilizadas ligas metálicas em componentes da célula, o que reduziria o seu custo.

Materiais cerâmicos a base de céria (CeO_2) dopada com terras raras (Y^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , etc.), têm sido propostos como eletrólitos de células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária, tipicamente entre 500 e 700 °C. Especialmente a céria dopada com gadolínio (CGO), apresentando uma condutividade iônica maior que a da YSZ [15]. Entretanto, o cério pode apresentar estados de oxidação 3^+ ou 4^+ , formando óxidos de composição entre Ce_2O_3 e CeO_2 , sendo a estequiometria do composto determinada pela temperatura e pela pressão parcial de oxigênio da atmosfera. O metal cério, por exemplo, reage com o oxigênio formando o sesquióxido Ce_2O_3 a 300 °C e em atmosfera de aproximadamente $p\text{O}_2 = 10^{-93}$ atm. Com o aumento da pressão parcial de oxigênio, o Ce_2O_3 oxida seguindo a série $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-2m}$ até aproximadamente $p\text{O}_2 = 10^{-40}$ atm quando o CeO_2 começa a ser formado [16, 17]. Essa interconversão do Ce^{4+} e Ce^{3+} , termicamente ativada, gera vacâncias de oxigênio e promove uma condução eletrônica no material, reduzindo drasticamente a eficiência da célula [18].

Uma classe de materiais condutores protônicos que vem ganhando destaque são as cerâmicas a base de cerato de bário (BaCeO_3) com estrutura perovskita [19-22]. O cerato de bário puro não é um bom condutor protônico, mas a sua condutividade protônica

aumenta significativamente com a dopagem com cátions trivalentes na rede da céria devido à geração de vacâncias de oxigênio, responsáveis pelo transporte dos íons dentro do material. [22, 23]. A condução protônica ocorre com a migração de prótons do ânodo para o cátodo resultantes da oxidação do gás hidrogênio. Células a combustível com condução protônica apresentam uma vantagem em relação às com condução iônica que é a formação de água no cátodo, evitando que o combustível seja diluído e aumentando conseqüentemente a eficiência de operação da célula, além disso, os óxidos do tipo perovskita exibem alto potencial de estabilidade termoquímica a altas temperaturas e, em algumas reações, atividade catalítica [24, 25].

Materiais à base de céria têm sido desenvolvidos como eletrólitos funcionais de alta performance de óxido sólido para temperaturas intermediárias (600° a 700°C) [26-28]. A fim de melhorar o desempenho do eletrólito, materiais compósitos baseados em CeO₂ com outros óxidos vem sendo pesquisados e desenvolvidos em todo o mundo. Neste caso, a natureza do bulk das partículas não é mais o fator dominante, mas os efeitos das fronteiras e interfaces entre as partículas que se tornam um fator determinante para a condutividade. Partículas de segunda fase podem ser introduzidas para formar os compósitos, a fim de ajustar e otimizar os efeitos interfaciais ao máximo [29]. Eletrólitos compostos à base de céria podem apresentar supercondutividade iônica e dupla ou híbrida condução H⁺/O₂⁻ com uma condutividade de 10¹S.cm⁻¹ abaixo de 500 °C, o que pode representar um significativo avanço em termos de condutividade de eletrólitos de óxido sólido em baixas temperaturas.

A preparação de BCMO (BaCe_{1-x}M_xO_{3-x/2}), onde M = terras raras requer temperaturas na faixa de 1600°C a 1700°C para efetiva sinterização, na literatura, alguns métodos de síntese, foram estudados com o intuito de obter pós ultrafinos que pudessem sinterizar a temperaturas mais baixas, porém nem sempre os pós de alta área superficial resultavam em boas densificações [30]. Outra estratégia amplamente utilizada para reduzir a temperatura de sinterização é a introdução de pequenas quantidades de aditivos de

sinterização [31]. O emprego de altas temperaturas pode ser desvantajoso, pois promove um rápido crescimento de grão, altos custos em equipamentos e consumo de energia, a menos que seja possível a obtenção de materiais monocristalinos. Além disso, a alta temperatura de sinterização promove a redução parcial do cério de Ce^{4+} para Ce^{3+} dando origem a uma condutividade eletrônica indesejada e surgimento de microtrincas [32].

As propriedades desses materiais dependem exclusivamente das suas estruturas, da distribuição de composição, da sua pureza, da fase cristalina e de seu tamanho de grão. Neste ponto de vista, o método de síntese via coprecipitação, que corresponde à preparação de soluções homogêneas e a precipitação estequiométrica, permite a formação de cristais reativos e com elevado grau de homogeneidade química, pode ser considerado excelente candidato para este fim [33]. O processo de precipitação deve ser quantitativo e simultâneo, sem que ocorra a separação preferencial de alguns dos constituintes nos precipitados formados.

Em geral, a utilização combinada do método de síntese a introdução de 1 mol% CuO tem um efeito favorável na formação de cerâmicas densas devido à alta reatividade dos pós nanométricos e ao eventual aparecimento de uma fase líquida durante a sinterização [34].

Um caminho sinérgico de propriedades para obtenção de eletrólitos com alta condutividade iônica, estabilidade química e mecânica, pode ser o desenvolvimento de materiais compósitos, dentre os quais se destacam $Ba(Ce,Zr)O_3$ e CeO_2 dopados com íons trivalentes, neste trabalho Gd^{3+} e Sm^{3+} , com o intuito de se obter uma camada de bloqueio para suprimir a condutividade eletrônica na fase CMO ($Ce_{1-x}M_xO_{2-x/2}$) e aumentar a condução iônica na fase BCMO ($BaCe_{1-x}M_xO_{3-x/2}$) onde $M = Gd$ e Sm . Dessa forma, a elevada condutividade mista apresentada por este material torna sua aplicação interessante e promissora como membrana de separação de gases, sensores ou eletrólitos em células a combustível [35]. Neste trabalho foram estudadas as propriedades de

compostos $\text{BCMO}_{1-x} - \text{CMO}_x$ ($x = 0,25; 0,50; 0,75$) onde M = 20% mol Gd^{3+} e Sm^{3+} com 1% em massa de CuO como aditivo de sinterização.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar as propriedades térmicas, microestruturais e elétricas de cerâmicas compostas à base de céria e cerato de bário dopados com gadolínio e samário obtidos via coprecipitação, com adição de óxido de cobre como aditivo de sinterização, visando uma potencialização de características inerentes à eletrólitos sólidos.

2.2. Objetivos Específicos

Sintetizar partículas compostas a base de céria e cerato de bário dopados com gadolínio e samário via coprecipitação.

Avaliar a influência dos íons dopantes nas propriedades térmicas e microestruturais dos pós obtidos;

Investigar o efeito do óxido de cobre como aditivo de sinterização;

Caracterizar as cerâmicas obtidas em função das propriedades microestruturais e condutividade iônica.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Materiais Aplicados como Eletrólitos Sólidos

Os eletrólitos sólidos são compostos nos quais ocorre condução iônica e podem ser aplicados em diversos dispositivos, tais como sensores de gases, medidores de oxigênio e baterias [35]. Nas células a combustível de óxido sólido, o eletrólito é o componente responsável por conduzir o íon oxigênio (O^{2-}) do catodo até o anodo. Os eletrólitos sólidos são mais vantajosos que os líquidos, pois sua vida útil é mais longa, o intervalo de temperatura de operação é maior, têm alta estabilidade térmica, podem ser submetidos a miniaturização e suas propriedades podem ser moduladas mediante processamento [36].

Para desempenhar de forma correta as suas funções, o material do eletrólito deve apresentar certas propriedades: devem ser isolantes eletrônicos e apresentar alta condutividade iônica; devem ser estáveis quimicamente tanto em atmosfera redutora como em atmosfera oxidante, inclusive nas altas temperaturas de operação a que são submetidos; devem ser impermeáveis aos gases; e, apresentar o coeficiente de expansão térmica próximo ao dos eletrodos [12-14, 37]. A elevada temperatura de operação das SOFCs (*solid oxide fuel cells*) é uma barreira para o seu desenvolvimento e aplicação, pois aumenta o custo de operação, diminui a vida útil da célula e limita as opções de materiais [38].

O material mais estudado e desenvolvido ao longo dos anos, tecnologicamente, para eletrólitos é o óxido de zircônio estabilizada com 8% em mol de óxido de ítria (YSZ), $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$. A zircônia na fase cúbica apresenta uma maior condutividade iônica e também uma melhor estabilidade mecânica quando comparado com as fases monoclinica e tetragonal, portanto a adição do óxido de ítria tem como objetivo estabilizar a fase cúbica da zircônia a partir da temperatura ambiente [39, 40]

Além deste material, outros materiais têm sido adotados como eletrólitos por ter condutividade iônica maior que a da YSZ na mesma temperatura de operação, tais como os materiais a base de céria dopada com algum elemento de terras raras (gadolínio e samário, por exemplo) e os óxidos de bismuto estabilizados, porém não apresentam a mesma estabilidade química da YSZ [41-43]

Eletrólitos a base de cério dopado com óxidos de gadolínio, samário ou cálcio apresentam condutividades maiores que os eletrólitos a base de zircônia, mas tendem a desenvolver condutividade eletrônica em atmosfera redutora (como resultado da transformação Ce^{4+} para Ce^{3+}). Os óxidos de bismuto apresentam elevada condutividade iônica e alta reatividade, mas são facilmente reduzidos e têm baixa resistência [43, 44].

Composições do tipo $BaCe_{1-x}M_xO_{3-x/2}$, onde M são íons trivalentes tais como Y^{3+} , Yb^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} e Nd^{3+} , em atmosfera oxidante apenas íons oxigênio participam do processo de condução, contudo em atmosfera contendo hidrogênio ou mesmo em presença de vapor de água, o material passa a apresentar condução protônica [35].

3.1.1. Céria

O cério é o elemento químico mais abundante entre os elementos classificados como terras raras, sendo muito eletropositivo e suas interações são predominantemente iônicas. O dióxido de cério (CeO_2), também chamado de céria possui uma estrutura cúbica tipo fluorita (Figura 1), quando pura não apresenta boas propriedades de condução de íons oxigênio, uma deficiência que pode ser contornada utilizando-se do artifício de dopagem

com óxidos de terras raras [45]. Estes eletrólitos à base de céria vêm se tornando uma alternativa bastante atraente para substituição dos eletrólitos à base de zircônia [46, 47].

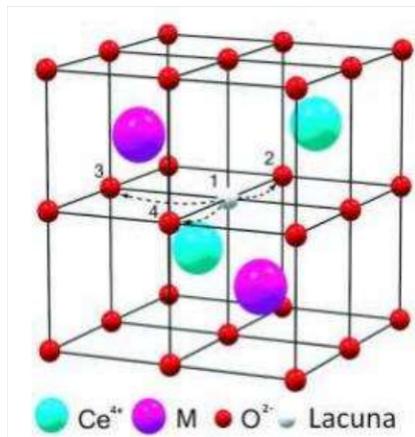


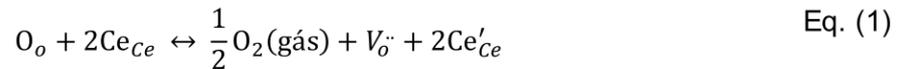
Figura 1 - Modelo da estrutura cristalina da céria dopada, onde M representa o elemento dopante. As posições 2, 3 e 4 são as posições de rede para as quais a lacuna de oxigênio (1) se pode mover [52].

Dentre os eletrólitos a base de céria dopada, aqueles contendo o íon gadolínio tem sido extensivamente investigados. As soluções sólidas contendo os íons Gd^{3+} e Ce^{4+} (céria dopada com gadolína, CGO) estão entre os materiais de eletrólito mais pesquisados para uma possível aplicação em temperaturas baixas e intermediárias (500 a 750 °C) [32, 48-53].

A céria pura é um condutor misto, onde a condução eletrônica é proveniente da redução do Ce^{4+} e a condução iônica é proveniente da mobilidade das vacâncias de oxigênio. Uma das exigências para o uso como eletrólito em células a combustível de óxido sólido é que a condução seja predominantemente iônica.

Quando CeO_2 é reduzido para CeO_{2-x} são criados defeitos na forma de Ce^{3+} que na notação *Kröger-Vink* é descrito como Ce'_{ce} isto é, tem uma carga efetiva negativa

comparado com um íon normal da rede. O processo de redução é descrito pela equação a seguir:



O defeito Ce'_{ce} , que é um elétron preso à uma posição da rede, mais a distorção local da rede é denominado pequeno polaron [54]. O movimento do pequeno polaron na rede é termicamente ativado e é o responsável pela condução eletrônica do CeO_{2-x} conhecido como mecanismo *hopping*. Vacâncias de oxigênio V_o'' podem ser introduzidas na rede do CeO_2 através de dopagem com íons metálicos de valência menor que a do Ce^{4+} , como, por exemplo, Gd^{3+} e neste caso CeO_2 passa a ser condutor de íons oxigênio. A dopagem resulta na introdução de defeitos, Gd'_{ce} e V_o'' , na rede cristalina que podem ser descritos pela equação abaixo:



A condutividade eletrônica dos materiais à base de céria é um dos fatores que comprometem sua utilização como eletrólito sólido em SOFCs [55, 56]. Devido à exposição de uma das faces do eletrólito à atmosfera redutora do ânodo, a reação de redução da céria pode ocorrer, tornando significativo o componente eletrônico da condutividade, acarretando em queda no potencial de circuito aberto da célula. Além disso, a transição Ce^{4+} para Ce^{3+} provoca um aumento do parâmetro de rede da célula unitária, que pode induzir a formação de microtrincas no eletrólito [57].

3.1.2. Cerato de Bário

A condução protônica em estruturas do tipo perovskitas (Figura 2) à altas temperaturas foi verificada em 1981 [20]. Quando óxidos com estrutura perovskita, de fórmula geral ABO_3 , são dopados com cátions de valência menor, estes substituem parcialmente os cátions do sítio B, gerando vacâncias de oxigênio [58].

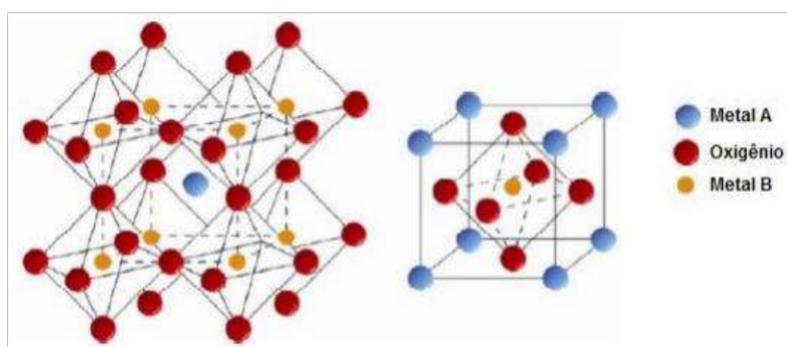


Figura 2 - Representação de uma estrutura do tipo perovskita ABO_3 [58].

O cerato de bário ($BaCeO_3$) apresenta alta condutividade protônica quando dopado com cátions trivalentes devido a geração de vacâncias de oxigênio neste processo, quando estes materiais são expostos em atmosfera de vapor de água, as vacâncias de oxigênio são preenchidas pelos grupos hidroxila provenientes das moléculas de água, utilizando a notação de *Kröger e Vink*:



A condução dos prótons é realizada através destes grupos hidroxila inseridos na rede cristalina do material, fazendo com que o próton migre de uma hidroxila para a subsequente, gerando uma corrente protônica. Este mecanismo de condução protônica é o mais aceito pela maioria dos autores e é conhecido como mecanismo de Grotthuss. Quanto maior a quantidade de dopante inserido na rede do material condutor protônico,

mais vacâncias de oxigênio são geradas e conseqüentemente, em atmosfera de vapor de água, mais grupos hidroxila ocupam o lugar das vacâncias [19].

Composições do tipo $BaCe_{1-x}M_xO_{3-x/2}$, onde M são íons trivalentes tais como Y^{3+} , Yb^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} e Nd^{3+} , em atmosfera oxidante apenas íons oxigênio participam do processo de condução, contudo em atmosfera contendo hidrogênio ou mesmo em presença de vapor de água, o material passa a apresentar condução protônica.

3.2. Síntese e Dopantes

Diversos métodos são utilizados na obtenção de materiais dopados em forma de pó, os principais são: reação no estado sólido, sol-gel, polimerização complexa, hidrotermal, combustão e coprecipitação [59-62]. Os pós cerâmicos têm características estruturais e morfológicas inerentes ao método de obtenção utilizado para prepará-los.

Um dos métodos de síntese mais comum é o que se utiliza de reações no estado sólido, reações entre precursores óxidos e/ou carbonatos em ciclos contínuos de moagem e calcinação a altas temperaturas. Esta rota de preparação é caracterizada por uma heterogeneidade química bastante considerável [63].

As técnicas de síntese baseadas em reações químicas estão atraindo cada vez mais a atenção dos pesquisadores porque os pós obtidos são de alta pureza, têm boa homogeneidade química e um reduzido tamanho de partícula. Este conjunto de características permite obter compactos cerâmicos com densidades relativas superiores, uma característica fundamental em aplicações como eletrólitos sólidos para SOFCs. Alguns dos parâmetros mais importantes a serem observados na escolha do método de síntese são aqueles que se direcionam a um melhor controle de área superficial, menor

tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração. O processamento destes materiais também tem uma influência significativa nas propriedades dos pós e comportamento de sinterização dos compactos. Nesse sentido, existem vários métodos de síntese estudados na literatura, como os de precipitação (por oxalato, carbonato, peróxido, hidróxido), Pechini e precursor polimérico (etileno glicol), complexação com ácido cítrico, decomposição de organometálicos, sol gel, hidrotermal, etc. Estes métodos apresentam como principais características intrínsecas a alta reatividade e homogeneidade química, além disso, permitem o emprego de menores temperaturas de sinterização e a obtenção de microestruturas mais homogêneas [64].

O método de Pechini é baseado na quelação ou complexação de cátions metálicos por um ácido hidroxicarboxílico, é um procedimento consagrado para síntese de diversos materiais em escala nanométrica. Uma das desvantagens desse método é a grande presença de material orgânico e resíduos de carbono dos precursores, sendo necessária uma calcinação posterior, podendo acarretar em variações estequiométricas.

Lyagaeva *et al.* [22] avaliaram o efeito do dopante sobre a estrutura, microestrutura, propriedades térmicas e elétricas de cerâmicas a base de céria e cerato de bário. Foram obtidas densidades relativamente elevadas, superiores a 94%, dos materiais baseados em BaCeO₃ co-dopados com Zr, via método de síntese de coprecipitação citrato - nitrato modificado pela adição de aditivo de sinterização. Em reações de estado sólido, é necessária uma temperatura de 1650 °C para uma sinterização efetiva do BaCeO₃, já para a síntese via hidrotérmica essa temperatura é reduzida para 1550 °C, mesmo sem a inclusão de aditivos [65].

Segundo Riccardi *et al.* [66] e Benito *et al.* [67] o método hidrotérmico via energia por micro-ondas é descrito como um método de obtenção rápida e com produção uniforme do material obtido em comparação com tratamentos hidrotermais convencionais. A cristalização hidrotérmica é um interessante processo que prepara diretamente óxidos

ultrafinos em baixos tempos de síntese. Esse método de síntese consiste em aumentar a cinética de cristalização em uma a duas ordens de magnitude comparada com o método hidrotermal convencional [68].

Devido a essas vantagens, nos últimos anos, o número de relatos, onde a técnica de preparação hidrotermal convencional foi substituída por método hidrotermal de micro-ondas, é cada vez maior [69-76]. Os materiais sintetizados por esse método são bem cristalinos, facilmente dispersos em meio aquoso e apresentam estequiometria bem definida.

Oliveira *et al.* [71] utilizaram como reagente o nitrato de cério [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] diluído em água destilada, em uma concentração de 5% em massa para a síntese do CeO_2 , temperatura máxima de 150 °C durante 60 min, com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min, atingindo uma pressão máxima de 3,0 bar, e obtiveram tamanhos de partícula de 10,03 nm.

Riccardi *et al.* [72] sinterizaram hidróxi-carbonato de cério ($\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$) pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas a 150 °C durante 30 min. Nitrato de cério, uréia e brometo de cetiltrimetilamônio foram utilizados como precursores. A utilização do método permitiu a obtenção de compostos de cério em baixa temperatura e tempo mais curto em comparação com outros métodos de síntese.

Macedo *et al.* [77] descreveram a síntese de $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ para aplicação em eletrólito sólido por método sol-gel proteico. Foram utilizados como reagentes: nitrato de samário, ácido cítrico e gelatina comercial sem sabor como agente de polimerização. O material em pó foi calcinado a 700°C durante 2 h. Após análise em DRX, foi observado a presença de apenas uma única fase cúbica e a partir de espectrometria de impedância foi possível observar que a condutividade total obtida estava de acordo com a da mesma

cerâmica preparada por outros métodos de síntese, confirmando o potencial do método na preparação de eletrólitos a base de céria para a aplicação em células a combustível.

Soares *et al* [78]. sintetizaram nanopartículas de NiMn_2O_4 utilizando a mistura de gelatina e sais inorgânicos de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa aplicando o sol gel proteico como método. Os autores observaram que com o aumento da temperatura de sinterização o cristalito aumentou de tamanho e houve uma diminuição da microtensão, o que levou a conclusão de que a rota empregada para a obtenção de nanopartículas de NiMn_2O_4 era eficaz, pois estes resultados podem ser utilizados para controlar o tamanho dos cristalitos do material.

Soni *et al* [79] obtiveram CeO_2 dopado com cobalto e zinco empregando o método sol-gel proteico utilizando como precursor a água de coco. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ foram dissolvidos estequiometricamente em água de coco filtrada (*Cocos nucifera*). Em seguida foram aquecidos e posteriormente calcinados em ar a 600°C e 800°C durante 1h para remoção do material orgânico. A partir de medidas de magnetização realizadas pôde-se observar o comportamento ferromagnético do $\text{Ce}_{1-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ à temperatura ambiente, provavelmente induzida por vacâncias de oxigênio.

A distribuição de tamanho e a forma das partículas dependem dos parâmetros específicos usados na síntese. Assim, por exemplo, a coprecipitação usando o hidróxido de sódio como precipitante produz partículas com forma esferoidal, enquanto que a precipitação na forma de oxalato dá origem a uma estrutura laminar [80]. As propriedades de transporte na céria contendo aditivos podem ser, dentro das limitações experimentais, sensíveis às características específicas dos métodos de síntese. Na coprecipitação ocorre à dissolução dos sais precursores em solução aquosa, com a formação de espécies iônicas que darão origem ao óxido em questão que será precipitado na forma e na quantidade desejada [81].

Independente do método de síntese, a escolha do elemento dopante usado deve ser feita de modo que o seu raio iônico cause a menor modificação nos parâmetros de rede, para que ocorra uma maximização da condutividade elétrica do eletrólito [82]. Os que proporcionam maiores valores de condutividade iônica são os íons samário (Sm^{3+} , raio iônico de 1,079 Å) e gadolínio (Gd^{3+} , raio iônico de 1,053 Å), pois seus raios iônicos não provocam nem expansão e nem contração dos parâmetros de rede da céria [83].

Um aumento no teor de dopantes não significa necessariamente um aumento proporcional na condutividade, mesmo o teor de dopantes estando abaixo do limite de solubilidade. A redução na condutividade pode ser explicada pelo aumento da interação entre vacâncias de oxigênio e os cátions substituintes, ou seja, esta interação limita a mobilidade das vacâncias, reduzindo a condutividade iônica [84].

A literatura aponta que para o aumento da condutividade iônica ser máxima [85], apesar do limite de solubilidade ser em torno de 40% do íon Gd na matriz CeO_2 , o teor de dopante não deve ultrapassar 20% em mol, já que pode ocorrer a formação de uma segunda fase que é indesejável.

3.3. Microestrutura e Sinterabilidade

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

As temperaturas geralmente empregadas para atingir a homogeneidade química e densificação adequada das soluções sólidas de céria estão entre 1600 e 1800 °C. O

emprego de altas temperaturas é desvantajoso, bem como tempo de patamar, pois promove um rápido crescimento de grão, altos custos em equipamentos e consumo de energia. Além disso, a alta temperatura de sinterização promove a redução parcial do cério de Ce^{4+} para Ce^{3+} dando origem a uma condutividade eletrônica indesejada e surgimento de microtrincas [32].

As características da microestrutura que exercem maior influência na condutividade iônica são a porosidade dos eletrólitos, a segregação de impurezas nas regiões de contorno de grão, o tamanho dos grãos e a formação de cargas espaciais na região de contorno. A porosidade aumenta a distância percorrida pelos portadores para atravessarem o eletrólito, já que é necessário contornar o poro, e, além disso, a área da secção transversal disponível para passagem dos íons é reduzida. Deste modo, a resistência total/impedância da amostra é maior em comparação com amostras mais densas [15].

Em geral, a utilização combinada do método de síntese a introdução de 1 mol% CuO tem um efeito favorável na formação de cerâmicas densas devido à alta reatividade dos pós nanométricos e ao eventual aparecimento de uma fase líquida durante a sinterização, melhorando a densificação, à temperaturas mais baixa que o usual. [34].

Tsiakaras *et al.* [86] realizaram estudos sobre a potencialidade de utilização dos metais de transição cobre, níquel, zinco, ferro, cobalto e titânio como aditivos para diminuir a temperatura de sinterização do composto $BaCe_{0,9}Gd_{0,1}O_{3-\delta}$. De acordo com os autores, a dopagem do composto com 1 % (em mol), resultando no composto $BaCe_{0,89}Gd_{0,1}M_{0,01}O_{3-\delta}$, onde M são os metais de transição, torna possível a sinterização do material com temperatura cerca de 150 °C mais baixa.

O contorno de grão dos eletrólitos sólidos é naturalmente resistivo. Esta região é formada pela interface entre os grãos e por uma região entre o interior do grão e o contorno

de grão, chamada de camada de carga espacial. A camada de carga espacial possui baixa concentração de vacâncias de oxigênio em comparação ao interior do grão, resultando em contorno de grão mais resistivo que o grão [70]. Os íons dopantes e impurezas migram para a região de camada de carga espacial, enquanto as vacâncias de oxigênio se alocam no interior dos grãos. Nas regiões onde as camadas de cargas espaciais estão completamente formadas, surgem defeitos associados que combinam a vacância de oxigênio com os cátions dopantes, aumentando a resistência intergranular [15]. Para reduzir o desenvolvimento destas regiões é importante reduzir a temperatura e o tempo de sinterização, já que a formação da camada de cargas espaciais ocorre durante o processo de sinterização dos eletrólitos.

Para contornar esses problemas, a sinterização pode ser melhorada através da redução do tamanho da partícula ou com a incorporação de um aditivo que melhore a sinterabilidade dos eletrólitos [87]. A preparação de pós de céria com tamanhos ultrafinos tem sido muito estudada, no entanto, o estudo do uso de aditivos de sinterização ainda é escasso. A desvantagem dos pós ultrafinos está na necessidade de ainda precisar de temperaturas em torno de 1200 °C para densificação da céria [88]. Deste modo, a co-dopagem das soluções sólidas à base de céria tem sido estudada para atuar como auxiliar na sinterização dos eletrólitos. O aditivo de sinterização deve ser capaz de melhorar a sinterabilidade através da formação de uma fase líquida [67]. Basicamente, o mecanismo consiste na fase líquida molhar os grãos sólidos por meio de uma força capilar que aproxima as partículas e promove a densificação [68].

Kleinlogel e Gaukler [70] mostraram que uma concentração entre 0,5 e 2% mol de Co_3O_4 , usado como aditivo de sinterização, é eficiente para obter uma densificação de 99% na temperatura abaixo de 1000 °C para a composição de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, onde resultados semelhantes foram obtidos para o CuO , NiO , Mn_2O_3 e Fe_2O_3 em concentrações iguais e inferiores a 2% mol. Acima desta concentração a condutividade total poderia ser alterada,

pois não há formação de uma camada rica em cobalto no contorno de grão bloqueando a condutividade iônica [42, 70].

Uma classe de materiais condutores protônicos que vem ganhando destaque são as cerâmicas a base de cerato de bário (BaCeO_3) [19-22]. O cerato de bário puro não é um bom condutor protônico, mas a sua condutividade protônica aumenta significativamente com a dopagem com cátions trivalentes no sítio do cério devido à geração de vacâncias de oxigênio, responsáveis pelo transporte dos íons dentro do material. [22, 23]. A condução protônica ocorre com a migração de prótons do ânodo para o cátodo resultantes da oxidação do gás hidrogênio. Células a combustível com condução protônica apresentam uma vantagem em relação às com condução iônica. Isso se deve a formação de água no cátodo, evitando que o combustível seja diluído e aumentando a eficiência de operação da célula. Além disso, os óxidos do tipo perovskita, exibem alto potencial de estabilidade termoquímica a altas temperaturas e, em algumas reações, atividade catalítica [24, 25].

As propriedades físico-químicas desses sólidos inorgânicos dependem exclusivamente das suas estruturas, da distribuição de composição, da sua pureza, da fase cristalina e de seu tamanho. Neste ponto de vista, o método de síntese via coprecipitação, que corresponde à preparação de soluções homogêneas e a precipitação estequiométrica, permite a formação de cristais reativos e com elevado grau de homogeneidade química, pode ser considerado excelente candidato para este fim [33]. O processo de precipitação deve ser quantitativo e simultâneo, sem que ocorra a separação preferencial de alguns dos constituintes nos precipitados formados. Em alguns casos, é necessário um controle rígido de parâmetros como o pH da solução, viscosidade, temperatura, concentração dos reagentes e controle nas diferenças de solubilidade entre as várias fases precipitantes que afetam fortemente a cinética de precipitação [13, 14].

Para minimizar o gasto energético associado às altas temperaturas de sinterização dos eletrólitos, algumas rotas de processamento vêm sendo utilizadas [89]. Uma dessas

rotas é a incorporação de aditivos de sinterização. Nos últimos anos, muitos pesquisadores têm apostado nos efeitos simultâneos do uso de partículas ultrafinas e da co-dopagem com aditivos de sinterização para a obtenção de eletrólitos à base de céria em temperaturas abaixo de 1300°C. Os principais aditivos investigados são: MnO₂, Mn₃O₂, Co₃O₄, CoO, CuO e Fe₂O₃ [90, 91].

Segundo Nicholas e De Jonghe [92], a eficácia do aditivo de sinterização se deve à sua capacidade de formação de fase líquida na estrutura e/ou a sua capacidade de aproximar os contornos de grão, favorecendo o fluxo atômico J (Eq. 4).

$$J = MC\nabla\mu \quad \text{Eq.(4)}$$

Onde M é a mobilidade atômica ao longo do contorno de grão, C é a concentração de vacâncias e $\nabla\mu$ (gradiente do potencial químico entre o pescoço da partícula e uma superfície livre) é a força motriz para a sinterização. Todos os dopantes que possuem a capacidade de aumentar um ou mais desses parâmetros do fluxo de átomos através do contorno de grão, tem o potencial de reduzir a temperatura de sinterização [49].

Os metais de transição utilizados como aditivos de sinterização nos eletrólitos à base de céria têm uma tendência de segregar apenas nos contornos de grão, em decorrência dos seus raios iônicos serem menores que os raios dos cátions da rede. Para que a incorporação de aditivos como Cu, Mn, Co e Fe altere a carga dos contornos de grão de forma benéfica, evitando a formação de uma segunda fase, há uma faixa de composição adequada para cada aditivo de sinterização [93].

Uma característica microestrutural de materiais que possuem elevada pureza é a presença de cargas espaciais que bloqueiam o fluxo atômico nos contornos de grão. Na céria, os contornos de grão são prioritariamente carregados positivamente, o que pode ter

origem em defeitos intrínsecos da segregação de vacâncias de oxigênio ou em defeitos extrínsecos decorrentes da segregação de impurezas [21].

3.4. Eletrólitos Sólidos de Células a Combustível

Historicamente, o trabalho experimental de dois cientistas suíços, Baur e Pries [94], sobre eletrólitos de óxido sólido, tais como o óxido de ítrio, óxido de cério, óxido de tungstênio, óxido de lantânio e óxido de zircônio, levou ao desenvolvimento das primeiras células de combustível de óxido sólido (SOFCs) em 1937.

Uma célula unitária é formada por três elementos básicos: dois eletrodos, anodo e catodo, e um eletrólito condutor de íons [95]. O eletrólito denso é posicionado entre dois eletrodos porosos [96] e este “sanduíche”, anodo/eletrólito/catodo, é referente a uma única célula. O combustível, na forma de gás, entra pelo lado do anodo onde é oxidado e libera elétrons para o circuito externo. O oxidante entra pelo lado do catodo onde se reduz utilizando os elétrons do circuito externo [97].

A alta temperatura de operação de SOFCs, utilizando cerâmicas como por exemplo a zircônia estabilizada com ítria (condutividade iônica de 0,1 S/cm a 1000 °C), acarreta em desvantagens como, a limitada seleção de materiais e reduzido tempo de vida dos componentes da célula, como uma consequência da degradação térmica, processos de corrosão e interdifusão na interface eletrodo/eletrólito [51, 98-100].

A diminuição na temperatura de operação da SOFC, para faixa de temperatura entre 500 e 700 °C (IT-SOFC, do inglês *intermediate temperature*) poderia aumentar a vida útil de seus componentes e permitir uma maior flexibilidade na escolha de materiais (ex: substituição de interconectores cerâmicos por metálicos), além de diminuir a degradação

de materiais e os custos de fabricação. Uma das soluções para a diminuição da temperatura de operação é o desenvolvimento de materiais de eletrólito alternativos, sobretudo que apresentem condutividade iônica superior à da zircônia-ítria [37, 51, 99, 100]. Como as altas temperaturas de operação estão associadas a problemas relacionados à degradação de materiais e elevados custos de fabricação, nos últimos anos, esforços de pesquisa têm se concentrado em reduzir a temperatura de operação das SOFCs para a faixa entre 600 e 800 °C.

Materiais cerâmicos a base de céria (CeO_2), a qual tem estrutura cristalina do tipo fluorita, dopada com terras raras (Y^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , etc.), têm sido propostos como eletrólitos de células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária. Especialmente a céria dopada com gadolínio (CGO), apresenta condutividade iônica maior que a da YSZ na faixa de temperatura de 300 °C a 700 °C [15].

O eletrólito em uma SOFC é uma cerâmica condutora de íons, no qual as espécies conduzidas podem ser dos tipos: eletrólito condutor iônico (íons óxidos O^{2-}) e eletrólito condutor protônico (prótons H^+). Nas duas conduções o produto da reação é a água, quando o combustível é o hidrogênio, diferenciando apenas o local aonde o produto é formado. Na condução protônica a água se forma no catodo e na condução iônica no anodo [101, 102].

No catodo de uma SOFC um gás oxidante é reduzido a ânions de oxigênio que migram através do eletrólito (condutor iônico) para encontrar a molécula do combustível no anodo. O combustível (podendo ser H_2 , CO , gás natural, CH_4 e etc.) reage com os ânions O^{2-} resultando em elétrons e subprodutos como CO_2 e H_2O , dependendo do combustível usado. Os elétrons resultantes destas reações são capturados pelo anodo e percorrem um circuito externo. No catodo o oxigênio encontra os elétrons que chegam do circuito externo e são reduzidos a O^{2-} , estes, por sua vez, migram pelo eletrólito até o anodo, recomeçando o ciclo [98].

Mais recentemente, condutores protônicos com estrutura cúbica perovskita, de fórmula geral ABO_3 , dopados com cátions de menor valência no sítio B, gerando vacâncias de oxigênio tem sido foco de pesquisas e se apresentam como potencial candidato para material de eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido [103]. Inversamente ao mecanismo de condução de íons O^{2-} , na condução protônica o combustível, na forma de gás H_2 , é oxidado no anodo e libera elétrons para o circuito externo. Já o oxidante se reduz no catodo, utilizando os elétrons do circuito externo. No eletrólito ocorre a condução dos íons de um eletrodo para o outro, gerando um fluxo de íons que deve ser equivalente ao fluxo de elétrons através do circuito externo [104-106].

Defeitos protônicos são formados quando em atmosferas contendo hidrogênio, este reage com as vacâncias para formar íons hidroxila [107]. Supõe-se que as espécies H^+ destas hidroxilas sejam as responsáveis pela condução protônica no eletrólito, no entanto, o mecanismo de condução protônica ainda não está esclarecido. O mais aceito mecanismo de condução protônica é o de Grotthus, no qual a condução protônica está relacionada com a transferência de prótons entre OH^- e O^{2-} adjacentes e a reorientação da hidroxila. Este mecanismo já foi verificado para compostos à base de cerato de bário [108]. Eletrólitos sólidos condutores protônicos são propostos para células a combustível de óxido sólido, pois permitem a redução da temperatura de operação da célula (relativamente às células com eletrólitos sólidos condutores de íons de oxigênio) e também a formação da água, produto da reação final, no catodo, evitando assim a diluição do combustível [105].

3.5. Compósito - Céria e Cerato de Bário

O cério é o elemento químico mais abundante entre os elementos classificados como Terras Raras (lantanídeos mais o escândio e o ítrio), sendo muito eletropositivo e

suas interações são predominantemente iônicas. O dióxido de cério (CeO_2), também chamado de céria possui uma estrutura cúbica tipo fluorita, quando pura não apresenta boas propriedades de condução de íons oxigênio, uma deficiência que pode ser contornada utilizando-se do artifício de dopagem com óxidos de terras raras [45].

A céria pura é um condutor misto, onde a condução eletrônica é proveniente da redução do Ce^{4+} e a condução iônica é proveniente da mobilidade das vacâncias de oxigênio. Uma das exigências para o uso como eletrólito em células a combustível de óxido sólido é que a condução seja predominantemente iônica.

Quando CeO_2 é reduzido para CeO_{2-x} são criados defeitos na forma de Ce^{3+} que na notação Kröger-Vink é descrito como Ce'_{ce} isto é, tem uma carga efetiva negativa comparado com um íon normal da rede.

O defeito Ce'_{ce} , que é um elétron preso à uma posição da rede, mais a distorção local da rede é denominado pequeno polaron [54]. O movimento do pequeno polaron na rede é termicamente ativado e é o responsável pela condução eletrônica do CeO_{2-x} conhecido como mecanismo hopping. Vacâncias de oxigênio V_o'' podem ser introduzidas na rede do CeO_2 através de dopagem com íons metálicos de valência menor que a do Ce^{4+} , como, por exemplo, Sm^{3+} , e neste caso, CeO_2 passa a ser condutor de íons oxigênio. A dopagem resulta na introdução de defeitos, Sm'_{ce} e V_o'' , na rede cristalina.

A condutividade eletrônica dos materiais à base de céria é um dos fatores que comprometem sua utilização como eletrólito sólido em SOFCs [55, 56]. Devido à exposição de uma das faces do eletrólito à atmosfera redutora do ânodo, a reação de redução da céria pode ocorrer, tornando significativo o componente eletrônico da condutividade, acarretando em queda no potencial de circuito aberto da célula. Além disso, a transição Ce^{4+} para Ce^{3+} provoca um aumento do parâmetro de rede da célula unitária, que pode induzir a formação de micro-trincas no eletrólito [57].

A condução protônica em estruturas tipo perovskita à altas temperaturas foi verificada em 1981 [20]. Quando óxidos com estrutura perovskita, de fórmula geral ABO_3 , são dopados com cátions de valência menor, estes substituem parcialmente os cátions do sítio B, gerando vacâncias de oxigênio [58].

O cerato de bário ($BaCeO_3$) apresenta alta condutividade protônica quando dopado com cátions trivalentes devido a geração de vacâncias de oxigênio neste processo.

Quando estes materiais são expostos em atmosfera de vapor de água, as vacâncias de oxigênio são preenchidas pelos grupos hidroxila provenientes das moléculas de água.

A condução dos prótons é realizada através destes grupos hidroxila inseridos na rede cristalina do material, fazendo com que o próton migre de uma hidroxila para a subsequente, gerando uma corrente protônica. Este mecanismo de condução protônica é o mais aceito pela maioria dos autores e é conhecido como mecanismo de Grotthuss. Quanto maior a quantidade de dopante inserido na rede do material condutor protônico, mais vacâncias de oxigênio são geradas e conseqüentemente, em atmosfera de vapor de água, mais grupos hidroxilas ocupam o lugar das vacâncias [19].

Composições do tipo $BaCe_{1-x}M_xO_{3-x/2}$, onde M são íons trivalentes tais como Y^{3+} , Yb^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} e Nd^{3+} , em atmosfera oxidante apenas íons oxigênio participam do processo de condução, contudo em atmosfera contendo hidrogênio ou mesmo em presença de vapor de água, o material passa a apresentar condução protônica [35].

Apesar de eletrólitos compostos de $BaCeO_3$ apresentarem diminuição de condução eletrônica (condutores protônicos), após sinterização, apresentam menor estabilidade química e mecânica quando comparados à materiais baseados em CeO_2 . Alguns pesquisadores têm salientado a necessidade de um eletrólito sólido que combine maior estabilidade química da céria e a melhor condutividade iônica do cerato [109].

3.6. Síntese de Pós Cerâmicos

Alguns dos parâmetros mais importantes a serem observados na escolha do método de síntese são aqueles que se direcionam a um melhor controle de área superficial, menor tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração. O processamento destes materiais também tem uma influência significativa nas propriedades dos pós e comportamento de sinterização dos compactos. Nesse sentido, existem vários métodos de síntese estudados na literatura, os de precipitação (por oxalato, carbonato, peróxido, hidróxido), Pechini e precursor polimérico (etileno glicol), complexação com ácido cítrico, decomposição de organometálicos, sol gel, hidrotermal, dentre outros. Estes métodos apresentam como principais características intrínsecas a alta reatividade e homogeneidade química, além disso, permitem o emprego de menores temperaturas de sinterização e a obtenção de microestruturas mais homogêneas [64].

O método de Pechini é baseado na quelação ou complexação de cátions metálicos por um ácido hidroxicarboxílico, é um procedimento consagrado para síntese de diversos materiais em escala nanométrica. Uma das desvantagens desse método é a grande presença de material orgânico e resíduos de carbono dos precursores, sendo necessária uma calcinação posterior, podendo ocasionar em alterações, como por exemplo, mudanças de estequiometria.

Lyagaeva *et al.* [22] avaliaram o efeito do dopante sobre a estrutura, microestrutura, propriedades térmicas e elétricas de cerâmicas a base de céria com cerato de bário. Foram obtidas densidades relativamente elevadas, superiores a 94%, dos materiais baseados em BaCeO_3 co-dopados com Zr, via método de síntese de coprecipitação citrato - nitrato modificado pela adição de aditivo de sinterização. Em reações de estado sólido, é necessária uma temperatura de 1650 °C para uma sinterização efetiva do BaCeO_3 , já para

a síntese via hidrotérmica essa temperatura é reduzida para 1550 ° C sem ser acrescentado aditivos de sinterização [65].

Segundo Riccardi *et al.* [66] e Benito *et al.* [67] o método hidrotérmico via energia por micro-ondas é descrito como um método de obtenção rápida e com produção uniforme do material obtido em comparação com tratamentos hidrotermais convencionais. A cristalização hidrotérmica é um processo interessante que prepara diretamente óxidos ultrafinos com reduzida contaminação e baixo tempo de síntese. Esse método de síntese consiste em aumentar a cinética de cristalização em uma a duas ordens de magnitude comparado com o método hidrotermal convencional [68].

Devido a essas vantagens, nos últimos anos, o número de relatos, onde a técnica de preparação hidrotermal convencional foi substituída por método hidrotermal de micro-ondas, é cada vez maior [69-72]. Os materiais sintetizados por esse método são bem cristalinos, facilmente dispersos em meio aquoso e apresentam estequiometria bem definida.

Oliveira *et al.* [71] utilizaram como reagente o nitrato de cério $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ diluído em água destilada, em uma concentração de 5% em massa para a síntese do CeO_2 , temperatura máxima de 150 °C durante 60 min, com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min, atingindo uma pressão máxima de 3,0 bar, e obtiveram tamanhos de partícula de 10,03 nm.

Riccardi *et al.* [72] sinterizaram hidróxi-carbonato de cério ($Ce(OH)CO_3$) pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas a 150 °C durante 30 min. Nitrato de cério, uréia e brometo de cetiltrimetilamônio foram utilizados como precursores. A utilização do método permitiu a obtenção de compostos de cério em baixa temperatura e tempo mais curto em comparação com outros métodos de síntese.

3.7. Influência da Microestrutura e Dopantes

As características da microestrutura que exercem maior influência na condutividade iônica são a porosidade dos eletrólitos, a segregação de impurezas nas regiões de contorno de grão, o tamanho dos grãos e a formação de cargas espaciais na região de contorno. A porosidade aumenta a distância percorrida pelos portadores para atravessarem o eletrólito, já que é necessário contornar o poro, e, além disso, a área da secção transversal disponível para passagem dos íons é reduzida. Deste modo, a resistência total da amostra é maior em comparação com amostras mais densas [15].

As características microestruturais que exercem maior influência na condutividade iônica são a porosidade dos eletrólitos, a segregação de impurezas nas regiões de contorno de grão, o tamanho dos grãos e a formação de cargas espaciais na região de contorno. A porosidade aumenta a distância percorrida pelos portadores para atravessarem o eletrólito, já que é necessário contornar o poro, e, além disso, a área da secção transversal disponível para passagem dos íons é reduzida. Deste modo, a resistência total da amostra é maior em comparação com amostras mais densas [15].

Tsiakaras *et al.* [86] realizaram estudos sobre a potencialidade de utilização dos metais de transição cobre, níquel, zinco, ferro, cobalto e titânio como aditivos para diminuir a temperatura de sinterização do composto $\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. De acordo com os autores, a dopagem do composto com 1 % (em mol), resultando no composto $\text{BaCe}_{0,89}\text{Gd}_{0,1}\text{M}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$, onde M são os metais de transição, tornou possível a sinterização do material com temperatura cerca de 150 °C mais baixa.

Os contornos de grão dos eletrólitos sólidos são naturalmente resistivos. Esta região é formada pela interface entre os grãos e por uma região entre o interior do grão e o contorno de grão, chamada de camada de carga espacial, que são regiões onde temos

cargas, ligações incompletas. A camada de carga espacial possui baixa concentração de vacâncias de oxigênio em comparação ao interior do grão, resultando em contorno de grão mais resistivo que o grão [70]. Os íons dopantes e impurezas migram para a região de camada de carga espacial, enquanto as vacâncias de oxigênio se aloca no interior dos grãos. Nas regiões onde as camadas de cargas espaciais estão completamente formadas, surgem defeitos associados que combinam a vacância de oxigênio com os cátions dopantes, aumentando a resistência intergranular [15]. Para reduzir o desenvolvimento destas regiões é importante reduzir a temperatura e o tempo de sinterização, já que a formação da camada de cargas espaciais ocorre durante o processo de sinterização dos eletrólitos.

Borges *et al.* [110] avaliaram a formação de partículas nanométricas de céria dopada com gadolínio (CGO/Ce_{1-x}Gd_xO_{3-δ}), partindo do método de coprecipitação variando a concentração do dopante. Para obtenção dos pós, foram utilizados soluções de 0,1M de nitrato de cério (III) hexahidratado, Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, variando a concentração do dopante de 10 a 20% (mol). Em seguida, foram preparadas as soluções coloidais a partir da dispersão dos pós em meio aquoso. Ambas soluções foram posteriormente tratadas termicamente. Com base na posterior caracterização das amostras, os autores observaram que o aumento da concentração de gadolínio reflete uma diminuição do tamanho médio do cristalito (DRX) e observaram também um aumento da área superficial.

A distribuição de tamanho e a forma das partículas dependem dos parâmetros específicos usados na síntese. Assim, por exemplo, a coprecipitação usando o hidróxido de sódio como precipitante produz partículas com forma esferoidal, enquanto que a precipitação na forma de oxalato dá origem a uma estrutura laminar [80]. Entretanto, as propriedades de transporte na céria contendo aditivos são insensíveis às características específicas dos métodos de síntese [59]. Neste método ocorre à dissolução dos sais

precursores em solução aquosa, com a formação de espécies iônicas que darão origem ao óxido em questão que será precipitado na forma e na quantidade desejada [81].

A literatura aponta que para o aumento da condutividade iônica ser máxima [85], apesar do limite de solubilidade ser em torno de 40% do íon Gd na matriz CeO₂, o teor de dopante não deve ultrapassar 20% mol, já que pode ocorrer a formação de uma segunda fase, indesejável.

3.8. Sinterização

No processamento de materiais cerâmicos, em geral, existe uma etapa de processo termicamente ativada que garante a redução da porosidade e a integridade mecânica da peça preparada, acompanhada de contração nas suas dimensões: a sinterização. A sinterização ocorre abaixo da temperatura de fusão do material onde sua força motriz é a redução na área superficial total das partículas. Durante a sinterização, ocorre a coalescência das partículas de pó que se tocam, formando pescoços ao longo das regiões entre partículas adjacentes (Figura 3). O contorno de grão é formado e os interstícios entre as partículas podem formar poros. Na medida em que a sinterização continua, os poros se tornam menores e a peça se contrai [32].

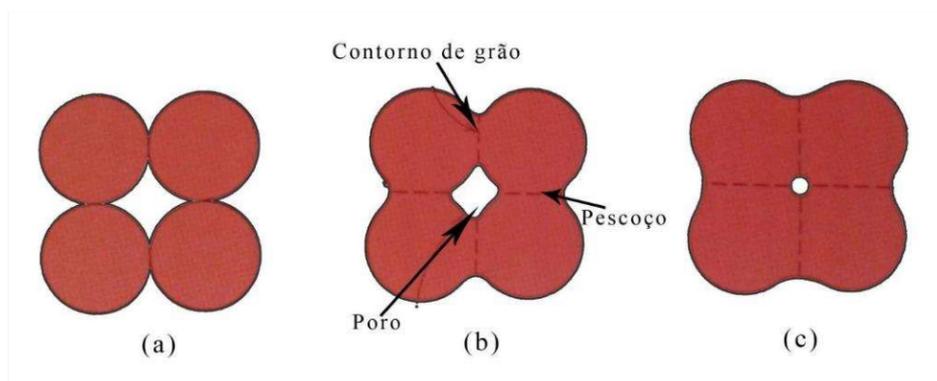


Figura 3 - Esquema da evolução do processo de sinterização. (a) partículas após a prensagem, (b) coalescência das partículas e formação de poros e (c) com o avanço da sinterização os poros mudam de tamanho e forma [29]

Como mencionado anteriormente, os eletrólitos sólidos devem possuir uma alta densidade e ter condutividade apenas iônica. Apesar dos eletrólitos a base de céria se mostrarem muito eficientes em menores temperaturas de operação das células, as soluções sólidas de céria apresentam dificuldades quanto à etapa de sinterização. O processo de sinterização é influenciado principalmente pela temperatura e tempo, tamanho e distribuição de tamanho de partículas e poros, homogeneidade da mistura, composição do material incluindo a presença de aditivos, atmosfera de sinterização e pressão de compactação [111].

Segundo Nicholas e De Jonghe [92], a eficácia do aditivo de sinterização se deve à sua capacidade de formação de fase líquida na estrutura e/ou a sua capacidade de aproximar os contornos de grão, favorecendo o fluxo atômico. Todos os dopantes que possuem a capacidade de aumentar parâmetros de fluxo de átomos através do contorno de grão, tem o potencial de reduzir a temperatura de sinterização [49].

Os metais de transição utilizados como aditivos de sinterização nos eletrólitos à base de céria têm uma tendência de segregar apenas nos contornos de grão, em

decorrência dos seus raios iônicos serem menores que os raios dos cátions da rede. Para que a incorporação de aditivos como Cu, Mn, Co e Fe altere a carga dos contornos de grão de forma benéfica, evitando a formação de uma segunda fase, há uma faixa de composição adequada para cada aditivo de sinterização [93].

Em geral, a utilização combinada do método de síntese a introdução de 1 mol% CuO tem um efeito favorável na formação de cerâmicas densas devido à alta reatividade dos pós nanométricos e ao eventual aparecimento de uma fase líquida durante a sinterização [34].

Para contornar esses problemas, a sinterização pode ser melhorada através da redução do tamanho da partícula ou com a incorporação de um aditivo que melhore a sinterabilidade dos eletrólitos [87]. A preparação de pós de céria com tamanhos ultrafinos tem sido muito estudada, no entanto, o estudo do uso de aditivos de sinterização ainda é escasso [88].

Segundo Lapa [110] os metais de transição utilizados como aditivos de sinterização nos eletrólitos à base de céria têm uma tendência de segregar apenas nos contornos de grão, em decorrência dos seus raios iônicos serem menores que os raios dos cátions da rede. Para que a incorporação de aditivos como Cu, Mn, Co e Fe altere a carga dos contornos de grão de forma benéfica, evitando a formação de uma segunda fase, há uma faixa de composição adequada para cada aditivo de sinterização [54].

3.9. Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância eletroquímica é um método bastante utilizado para o estudo de propriedades físicas e químicas, tais como transporte de massa e cargas, de

materiais para utilização em células a combustível de óxido sólido [112, 113]. A espectroscopia de impedância começou a ser aplicada no estudo de eletrólitos sólidos por Bauerle [114] em 1969 e atualmente é uma técnica padrão para a caracterização dos eletrólitos sólidos, sempre acompanhada por outras técnicas de caracterização, tais como difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura [71].

A impedância de um circuito é definida pela razão entre a voltagem e a corrente alternada que atravessa o circuito e pode ser escrita conforme a equação abaixo:

$$J = MCZ^*(\omega) = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) = Z' + jZ'' \quad \text{Eq.(5)}$$

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

Para análise e interpretação das medidas na técnica de espectroscopia de impedância, utiliza-se a representação de circuitos elétricos que representam os processos ou fenômenos físicos ou químicos envolvidos. Nos materiais cerâmicos, pode-se montar arranjos de elementos de circuito (resistências e capacitâncias) para serem associados às contribuições dos grãos e dos contornos de grãos, como é o caso do modelo *brick-layer* (BLM) (tijolos em camadas), muito utilizado para representar materiais cerâmicos [115]. Diante disto, para cada semicírculo (Figura 4), o diagrama de impedância permite extrair informações sobre resistência, capacitância, frequência no ponto de máxima amplitude e ângulo de descentralização, em relação ao eixo real. De modo geral, a modelagem dos dados de impedância é realizada usualmente através de circuitos elétricos equivalentes, os quais descrevem os processos de polarização que ocorrem no material [116]. Geralmente o arco de baixa frequência pode ser atribuído a processos de difusão. Os arcos de alta frequência são associados aos processos de transferência de carga. Esse tipo de circuito tem sido amplamente utilizado para descrever o comportamento eletroquímico de

eletrodos. A partir das informações obtidas em um diagrama de impedância, podemos calcular as condutividades elétricas dos materiais cerâmicos.

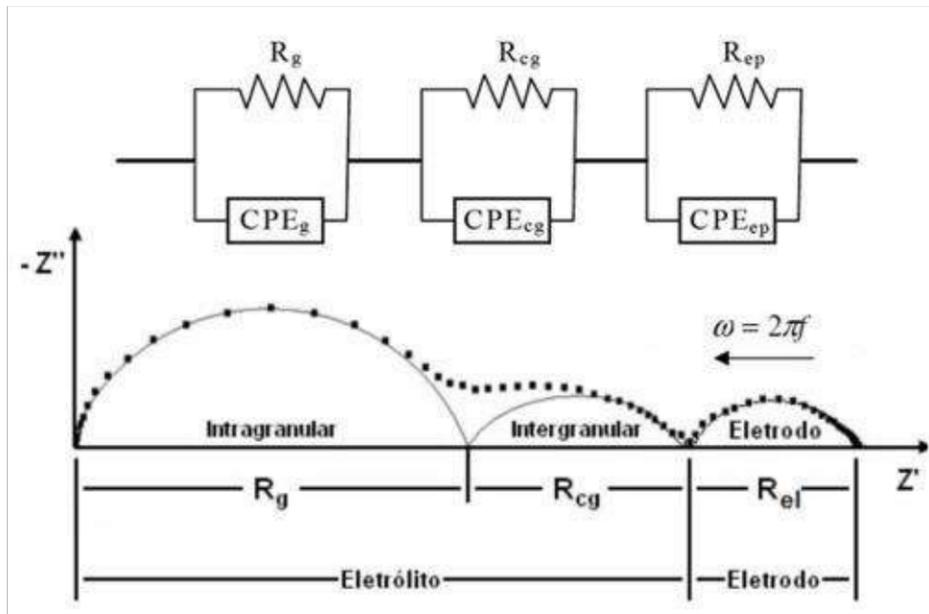


Figura 4 - Esquema de um diagrama de impedância idealizado contendo três semicírculos [116].

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese e Processamento

Para o cumprimento dos objetivos propostos no presente trabalho foram preparados pós de BCMO ($\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x/2}$) e CMO ($\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x/2}$) onde $\text{M} = \text{Gd}^{3+}$ e Sm^{3+} foram obtidos pelo método da coprecipitação e co-dopados com 1% em mol de CuO, usado como aditivo de sinterização. Nitrato de cério (III) hexahidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99,9% (Sigma-Aldrich), nitrato de gadolínio (III) hexahidratado, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99,9% (Sigma-Aldrich), nitrato de samário (III) hexahidratado, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99,9% (Sigma-Aldrich), nitrato de bário (III), hexahidratado $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99,9% (Sigma-Aldrich), nitrato de cobre (II), hidratado $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 99,9% (Sigma-Aldrich) e hidróxido de sódio, NaOH 97% (Sigma-Aldrich) foram utilizados como reagentes de partida.

As soluções aquosas de cada composição foram preparadas dissolvendo-se o sal de nitrato, nas concentrações desejadas, em água deionizada, foi utilizado como reagente o nitrato de cério diluído em água destilada, em uma concentração de 0,250 mol/L. A solução contida em um erlenmeyer de 150 mL foi aquecida à $60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ e submetida à agitação magnética, 250rpm, durante 15 minutos até total dissolução do nitrato. Em seguida, foi adicionado 50 mL de uma solução de hidróxido de sódio [NaOH (5mol/L)], de modo que o pH da mesma atingisse o valor básico de 14. Após precipitação, os pós foram decantados por diversas vezes, lavados com água destilada até obtenção de pH neutro e secos em estufa à 100°C por 24h.

Para a síntese do BaCeO_3 puro, realizou-se o mesmo procedimento descrito acima, utilizando-se agora a proporção 1:1 mol de nitrato de bário e nitrato de cério. As soluções aquosas com 20% em mol de dopantes (Gd^{3+} e Sm^{3+}) foram preparadas dissolvendo-se os

sais de nitrato, nas concentrações desejadas, seguindo a mesma metodologia descrita anteriormente.

Ao final da síntese, o produto obtido foi resfriado naturalmente até atingir a temperatura ambiente. O precipitado formado foi decantado, filtrado e lavado com água destilada várias vezes com o objetivo de se reduzir a condição básica desse produto e remoção completa dos íons Na^+ e NO_3^- até pH próximo de 7,0. O produto final foi submetido a um processo de secagem em estufa a 100°C por 24 horas, apresentando-se na forma de um pó de coloração amarelada.

Posteriormente, os pós precursores foram macerados em almofariz de ágata e peneirados (325 mesh), as composições individuais e respectivas denominações estudadas neste trabalho, BCMO ($\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x/2}$) e CMO ($\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x/2}$) onde M = 20% em mol de Gd^{3+} e Sm^{3+} , estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Legenda das formulações sintetizadas via coprecipitação

Composição	Denominação da amostra
CeO_2	CeO_2
$\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{2.5}$	CGO20
$\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2.5}$	CSO20
BaCeO_3	BaCeO_3
$\text{BaCe}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{3.5}$	BCGO20
$\text{BaCe}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{3.5}$	BCSO20

4.2. Análise Térmica

As técnicas de termogravimetria e análise térmica diferencial foram utilizadas com o intuito de avaliar o comportamento térmico dos pós obtidos via coprecipitação e uma possível influência do teor de dopante (gadolínio e samário) no comportamento térmico dos pós precursores e observar como ocorre a decomposição térmica nestes materiais. As análises foram realizadas no equipamento NETZSCH STA 449 F1 Jupiter, utilizando a alumina como material de referência. As condições experimentais utilizadas foram: atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de 10°C/min, temperatura máxima de 1000°C e massa fixa de 32mg de amostra (325mesh). Os resultados obtidos foram fundamentais para análise e determinação da temperatura de calcinação dos pós.

4.3. Processamento dos pós

Com os resultados obtidos a partir da análise térmica, todas as composições foram tratadas termicamente à 600°C com taxa de aquecimento de 5°C/min, durante 2h de patamar em forno elétrico com o auxílio de cadinhos de alumina. Posteriormente, o material resultante de cada tratamento térmico foi desagregado em almofariz de ágata até que resultasse nos pós precursores.

A confecção das pastilhas (diâmetro de 10 mm) foi realizada por prensagem uniaxial em prensa hidráulica modelo MPH-30, da Marcon (UFRN). Para a preparação dos compósitos, 6 composições foram inicialmente formuladas (Tabela 2). Os pós foram homogeneizados em almofariz de ágata por 20 min, peneirados a 325 mesh e compactados por prensagem uniaxial em um molde metálico Ø 6 mm com o auxílio de uma prensa hidráulica aplicando-se 150 MPa de tensão por aproximadamente 120 segundos.

Para cada composição preparada, 3 pastilhas (de cada formulação sintetizada) foram obtidas. Os compactados apresentaram densidade a verde de aproximadamente 53% da densidade teórica da céria pura (7,22 g/cm³).

Uma amostra de cada composição foi enviada para o Departamento de Física da URFN, para realização de ensaios dilatométricos, com o intuito de orientar na determinação da temperatura de sinterização e verificar o efeito do CuO na curva dilatométrica das cerâmicas aqui estudadas. Os ensaios foram realizados utilizando amostras no formato de pastilhas em dilatômetro Netzsch DIL 402PC, sob fluxo de 130 mL/min de ar sintético, sob uma taxa de aquecimento e resfriamento constante de 5 °C/min.

Para a preparação dos compósitos, 6 composições foram inicialmente formuladas (Tabela 2), $\text{BCMO}_{1-x} - \text{CMO}_x$ (x= 0,25; 0,50; 0,75) onde M = 20% mol Gd³⁺ e Sm³⁺, com adição de CuO (1% em peso) como aditivo de sinterização.

Tabela 2 - Legenda dos compostos dopados com Gd e Sm com 1%p de CuO

Composição	Denominação da amostra
$(\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{2-\delta})_{25} - (\text{BaCe}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{3-\delta})_{75}$	BCGO ₂₅ – CGO ₇₅
$(\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{2-\delta})_{50} - (\text{BaCe}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{3-\delta})_{50}$	BCGO ₅₀ – CGO ₅₀
$(\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{2-\delta})_{75} - (\text{BaCe}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{3-\delta})_{25}$	BCGO ₇₅ – CGO ₂₅
$(\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta})_{25} - (\text{BaCe}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{3-\delta})_{75}$	BCSO ₂₅ – CSO ₇₅
$(\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta})_{50} - (\text{BaCe}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{3-\delta})_{50}$	BCSO ₅₀ – CSO ₅₀
$(\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta})_{75} - (\text{BaCe}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{3-\delta})_{25}$	BCSO ₇₅ – CSO ₂₅

Os pós foram homogeneizados em almofariz de ágata por 20 min, pesados (200 mg) e compactados por prensagem uniaxial em um molde metálico Ø 6 mm com o auxílio de uma prensa hidráulica aplicando-se 150 MPa de tensão por aproximadamente 120 segundos. Para cada formulação, 6 pastilhas (amostras) foram confeccionadas. Estas amostras foram posteriormente sinterizadas e submetidas a MEV e ensaios de imersão por Arquimedes, apenas aquelas que atingiram valores ótimos de densidade relativa (≥92%) foram submetidas aos ensaios de caracterização elétrica.

4.4. Caracterização Microestrutural

Os materiais sintetizados neste trabalho foram caracterizados por difração de raios X (DRX) pelo método do pó, em equipamento LabX 6000 da Shimadzu com fonte de radiação Cu- $\kappa\alpha$ (1,5406 Å), operando em 30 kV/30 mA, com 2θ variando de 20° a 90°, em modo de varredura contínua com o passo de 1° min⁻¹. Com o auxílio do software *X'Pert HighScore Plus* (Versão 2.0.1, Windows), os difratogramas obtidos foram comparados com perfis reportados na literatura e seus respectivos arquivos da base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Com os dados obtidos foi estimado o valor do tamanho de cristalito das amostras, utilizando-se como referência seu respectivo pico de difração mais intenso, pela equação de Scheerrer:

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde k é um fator de forma que depende do formato da partícula. O valor considerado foi k = 0,9 para partículas esféricas. λ é o comprimento de onda da radiação incidente (Cu $\kappa\alpha$, $\lambda = 1,54$ Å) e β (ou FWHM – *full width at half maximum*) corresponde à largura (em radianos) a meia altura do pico. A contribuição do instrumento para o alargamento dos picos deve ser considerada. Para isso, um padrão de silício (Si) policristalino com tamanho de partícula de 1,4 μm foi medido sob as mesmas condições das demais amostras. O valor da largura a meia altura (β) foi ajustado da seguinte forma: $\beta^2 = \beta^2 (\text{amostra}) - \beta^2 (\text{padrão})$.

4.5. Caracterização Morfológica e Microestrutural

As amostras tratadas termicamente foram caracterizadas por difração de raios X, pelo método do pó, em equipamento LabX 6000 da Shimadzu com fonte de radiação Cu- α (1,54 Å), operando em 40 kV/ 30 mA, com 2θ variando de 10° a 90°, em modo de varredura contínua com o passo de 1° min⁻¹.

4.6. Dilatometria

Objetivando entender o mecanismo de atuação do aditivo de sinterização no processo de densificação das formulações propostas, foram preparadas pastilhas com 1%p de CuO, uma pastilha de cada composição foi enviada para o Departamento de Física da URFN para realização de ensaios dilatométricos, com o intuito orientar na determinação da temperatura de sinterização. Os ensaios foram realizados utilizando amostras no formato de pastilhas em dilatômetro Netzsch DIL 402PC, sob fluxo de 150 mL/min de ar sintético, sob uma taxa de aquecimento e resfriamento constante de 10 °C/min.

4.7. Ensaio de Imersão

O ensaio de imersão a partir do método de Arquimedes foi realizado para obter as massas específicas aparentes das amostras sinterizadas que viabiliza o cálculo das densidades relativas utilizando os valores de densidade teórica das amostras. O método

consiste em pesar as amostras secas e em seguida imergi-las em água por 24h conforme norma ASTM C C373-88, onde são definidos os seguintes critérios:

Cálculo do volume externo, em cm^3 :

$$V = M - S \quad \text{Eq (6)}$$

Cálculo do volume de poros abertos, em cm^3 :

$$V_{op} = M - D \quad \text{Eq(7)}$$

Cálculo da porosidade aparente, expresso em porcentagem:

$$Pa = \left[\frac{M - D}{V} \right] \times 100 \quad \text{Eq(8)}$$

Cálculo da absorção de água, expresso em porcentagem:

$$Aa = \left[\frac{M - D}{D} \right] \times 100 \quad \text{Eq(9)}$$

Cálculo da densidade aparente, g/cm^3 :

$$Da = \frac{D}{(M - S)} \cdot \rho_L \quad \text{Eq(10)}$$

Cálculo da densidade relativa, expresso em porcentagem:

$$\rho_r = \frac{Da}{\rho_t} \quad \text{Eq(11)}$$

Onde:

D = Massa seca

S = Massa imersa

M = Massa saturada

ρ_L = Densidade do líquido (água) (g/cm^3)

ρ_t = Densidade teórica obtida por DRX

Também foram calculados: média, desvio padrão, incerteza tipo A (σ_A), incerteza tipo B (σ_B) e incerteza tipo C ou incerteza combinada (σ_C).

4.8. Espectroscopia de Impedância

A caracterização elétrica das pastilhas sinterizadas foi realizada em equipamento Medidor LCR Hewlett Packard 4284A (Aveiro – Portugal) na faixa de temperatura entre 200 e 700 °C, em atmosfera de ar, usando um porta amostra e um forno tubular, em uma faixa de frequência de 20 Hz a 1 MHz com uma amplitude de sinal de 1000 mV. Antes das medidas elétricas, eletrodos porosos de Au foram preparados usando pasta de Au. A pasta foi depositada em faces paralelas das pastilhas e curada a 750 °C por 15 min.

A impedância de um circuito paralelo com um resistor ($Z_R=R$) e um capacitor ($Z_C=(i\omega C)^{-1}$) é dada pela (Equação (12)).

$$Z(\omega) = \left[\frac{\frac{1}{R}}{(\omega C)^2 + \frac{1}{R^2}} - i \frac{(\omega C)}{(\omega C)^2 + \frac{1}{R^2}} \right] \quad \text{Eq(12)}$$

onde C é a capacitância, R é a resistência.

Frequentemente um capacitor é substituído por um elemento de fase constante (CPE) para descrever a não homogeneidade do sistema. A impedância de um CPE pode ser obtida a partir de (Equação (13)):

$$\frac{1}{Z} = (Q^0(wi)^N) \quad \text{Eq(13)}$$

Onde Q^0 , representa o valor numérico da admitância ($1/|Z|$) a $w = 1 \text{ rad.s}^{-1}$. Diferentemente de um capacitor ideal, o ângulo de fase da impedância do CPE é independente da frequência e tem valor $-(90N)^\circ$. Portanto, N é um fator angular e o seu valor delimita a similaridade com o capacitor ideal. Quando $N = 1$, $Q^0 = C$, e a impedância do CPE é a do capacitor puro ($1/Z = iwC$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos pós a verde por DRX

Os pós obtidos via coprecipitação foram analisados por difração de raios X. Na

Figura 5 são apresentados os difratogramas para as amostras CMO. Os picos estão em conformidade com o óxido de cério, JCPDS 34.0394, grupo espacial $Fm3m$, sistema cristalino cúbico (fluorita).

Todos os picos podem ser atribuídos aos planos cristalinos (111) (200) (220) (311) (222) (400) (331) (420) e (422). Nenhum pico foi detectado para o óxido de gadolínio ou óxido de samário, indicando que a concentração molar de 20% de íons dopantes (Gd^{3+} e Sm^{3+}) formou uma solução sólida na estrutura do CeO_2 . O efeito dos íons dopantes sobre o alargamento e conseqüente diminuição da intensidade dos picos de difração é notável.

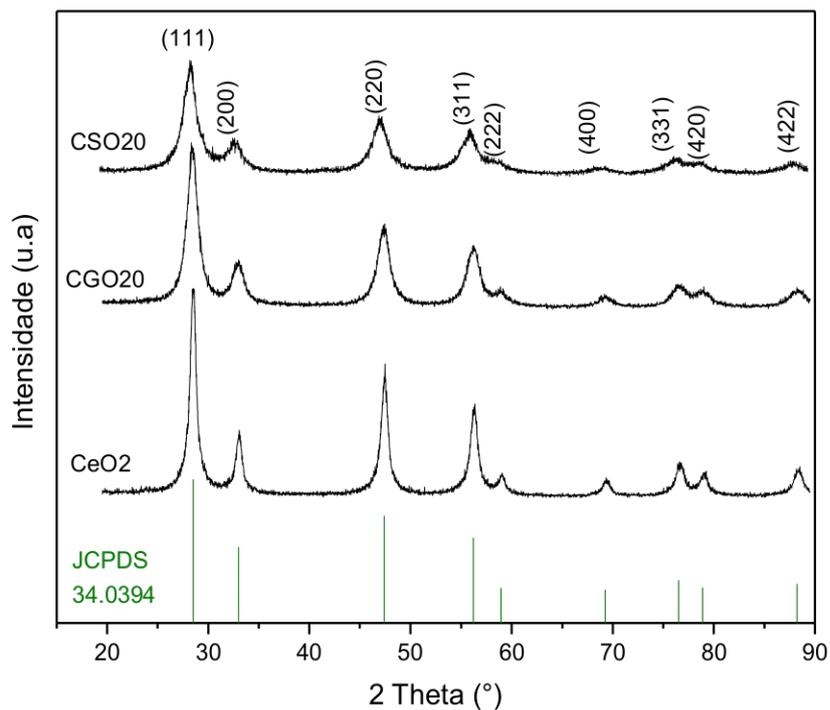


Figura 5 - Difratomogramas de raios X da céria dopada com Gd e Sm.

Os difratogramas das amostras de BCMO estão apresentados na Figura 6, onde foi possível identificar picos característicos da estrutura ortorrômbica do tipo perovskita de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 22.0074, tanto para o sistema puro quanto para o sistema dopado. Observa-se também a presença de picos referentes ao óxido de cério, JCPDS 34.0394, de maneira sobreposta, indicando que não houve completa cristalização da perovskita ABO_3 na síntese.

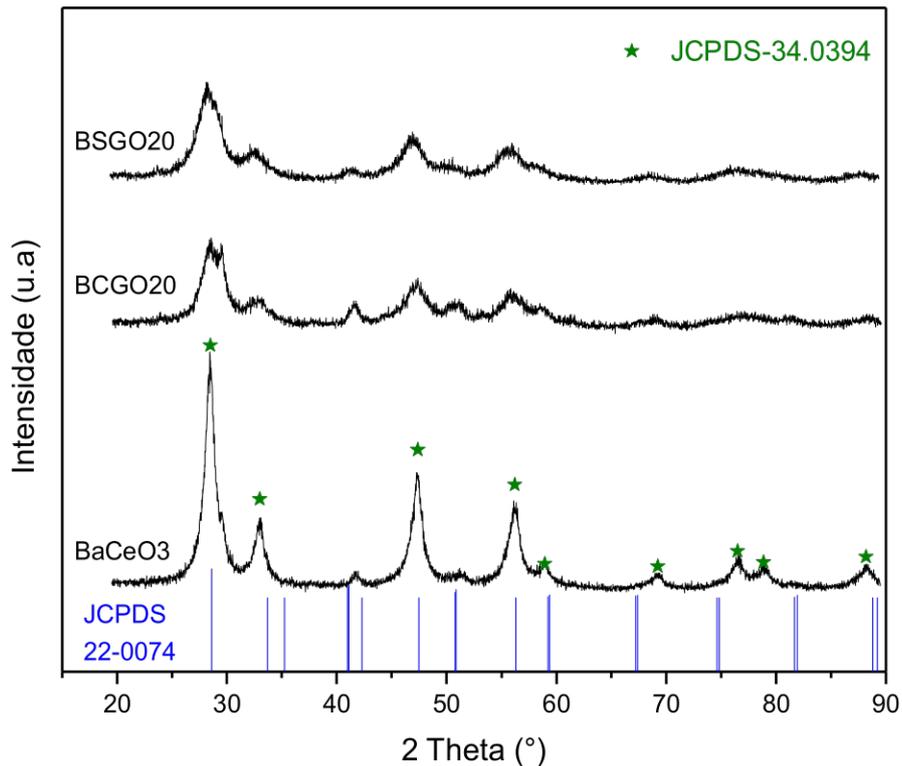


Figura 6 - Difratomogramas de raios X do cerato de bário dopado com Gd e Sm.

Os tamanhos de cristalito obtidos pela equação de *Scheerrer* (Tabela 3) são um pouco menores que valores típicos reportados na literatura: 40 – 50 nm para pós obtidos por síntese de combustão [117] e 53,7 nm para pós preparados por um método de complexação de citrato [118]. Reduzidos tamanhos de cristalito tipicamente proporcionam maiores densidades para as cerâmicas.

A amostra BCSO20 apresentou o menor tamanho médio de cristalito (6,7nm). Através da análise dos dados da Tabela 3, verifica-se que a adição do dopante altera o tamanho médio de cristalito, essa variação ocorre em função das tensões geradas pela introdução dos íons dopantes na céria (do tipo fluorita) e no cerato de bário (perovskita), devido à diferença de tamanho entre o cério e o gadolínio, onde a formação de solução

sólida gera acúmulo de tensões que irão refletir em distorções na rede cristalina, consequentemente diminuindo o tamanho médio de cristalito.

Tabela 3 - Tamanho médio de cristalito

Amostra	Tamanho médio de cristalito (nm)
CeO ₂	36,2
CGO20	9,8
CSO20	7,1
BaCeO ₃	28,9
BCGO20	8,5
BCSO20	6,7

5.2. Análise Térmica (TG e DTA)

O comportamento térmico dos pós precursores das soluções sólidas à base de céria e cerato de bário dopadas com 20% mol de Gd e Sm, foi investigado utilizando-se as técnicas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Com base nestes resultados foi possível determinar a temperatura ideal de calcinação, objetivando a obtenção de materiais particulados cristalinos e com reduzido tamanho de partícula.

As Figura 7 e 8 apresentam as curvas TG/DTG para as amostras de CMO e BCMO respectivamente. Observa-se na curva derivada da TG (DTG) dois estágios de decomposição térmica. O primeiro estágio, coincidente com um pico endotérmico entre 30 e 150 °C na curva DTA, apresenta a mesma faixa de perda de massa (entre 4 a 5%) para todas as composições. Esta perda é referente à dessorção da água fisicamente adsorvida pelos pós. De 250 a 450°C a perda de massa é referente à decomposição de nitratos que não foram totalmente eliminados na lavagem. As formulações CGO20 e BCG20 foram as que apresentaram maior perda de massa 10,2% e 15,5%, respectivamente.

Com base na curva DTG, observa-se que a partir de 600°C a derivada estabiliza próximo de zero, sem taxa de variação de temperatura, esta, portanto, foi a temperatura utilizada para a calcinação dos pós neste trabalho, a fim de cristalizar as fases CMO e BCMO dopados com samário e gadolínio na forma de partículas com alta área superficial específica e sinterabilidade.

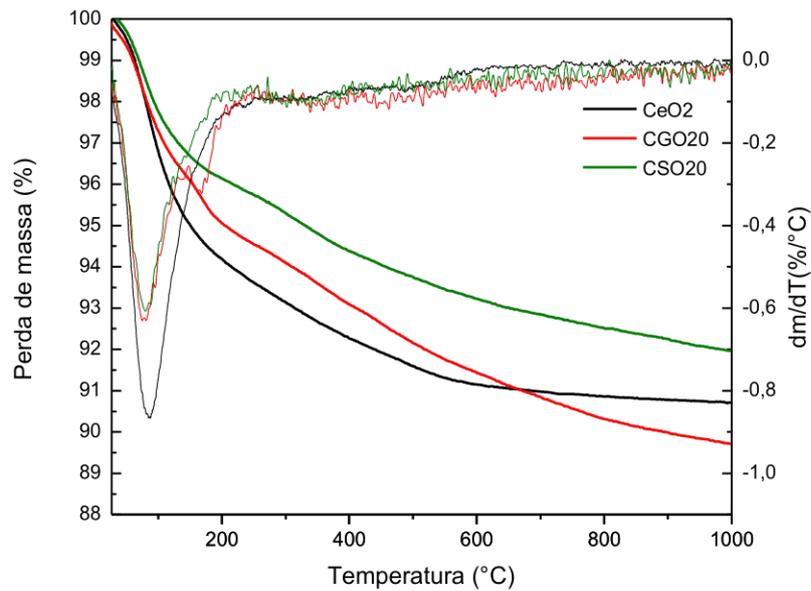


Figura 7 - Curvas termogravimétricas dos pós a base de céria obtidos por coprecipitação.

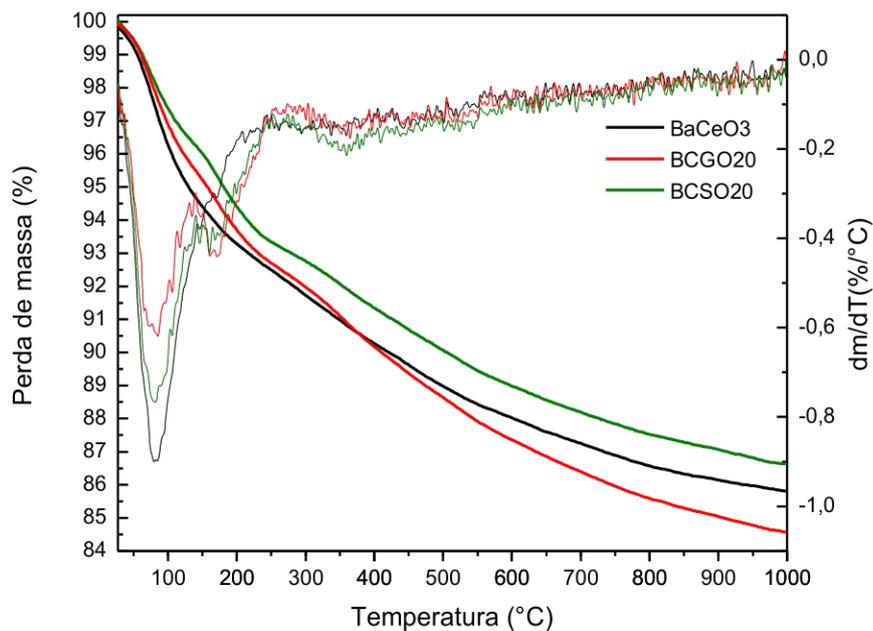


Figura 8 - Curvas termogravimétricas dos pós a base de cerato de bário obtidos por coprecipitação.

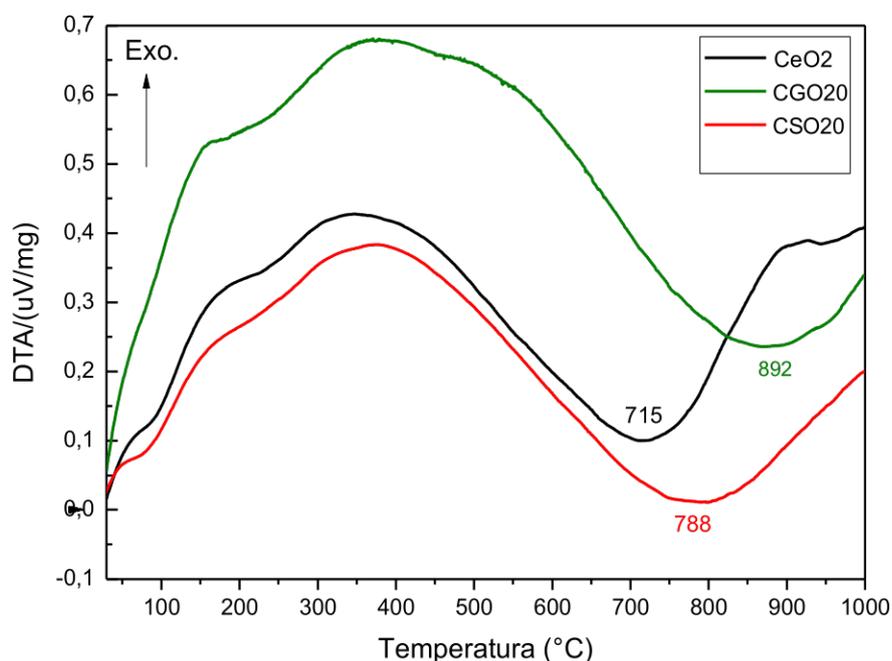


Figura 9 - Curvas de DTA das amostras a base de céria.

A análise térmica diferencial (DTA) dos pós precursores é apresentada nas Figura 9 e 10. Um pico endotérmico é observado a cerca de 100 $^{\circ}\text{C}$ em todas as formulações, e corresponde à eliminação da água superficial nas amostras. De acordo com a literatura, o pico endotérmico por volta de 250 $^{\circ}\text{C}$, sobreposto por um evento exotérmico iniciado à mesma temperatura, representa a decomposição de nitratos (residual). Observa-se também um pico exotérmico entre 320 e 394 $^{\circ}\text{C}$ que é seguido por um pico endotérmico entre 715 e 910 $^{\circ}\text{C}$, provavelmente associado com a desidratação dos hidróxidos de cério e bário para dar origem ao óxido de cério e cerato de bário e a oxidação de hidróxido de gadolínio e samário para seus respectivos óxidos e posterior crescimento de cristais e

densificação [119]. A amostra BCGO20 foi a que apresentou a maior temperatura para formação dos óxidos. Com a dopagem dos íons Gd^{3+} e Sm^{3+} é possível verificar um deslocamento das curvas para regiões de temperatura mais elevada indicando que a adição de dopantes em ambas as estruturas retarda o processo de cristalização das soluções sólidas estudadas neste trabalho.

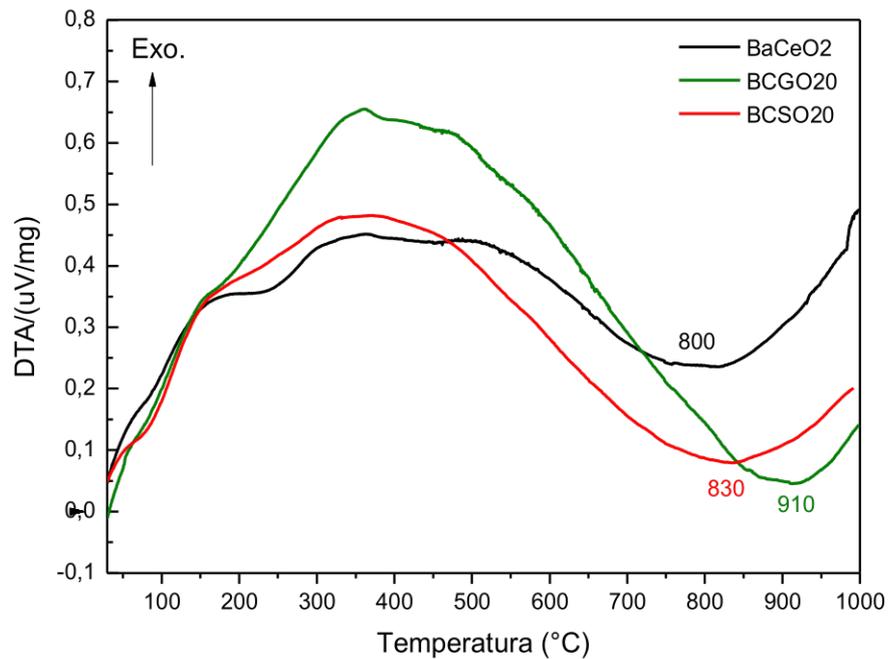


Figura 10 - Curvas de DTA das amostras a base de cerato de bário.

5.3. Caracterização por DRX dos pós calcianados co-dopados

Os difratogramas das amostras de BCMO co-dopados com CuO estão apresentados na Figura 11, onde foi possível identificar apenas picos característicos da estrutura cúbica do tipo fluorita de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 34.0394, tanto para o sistema puro quanto para o sistema dopado. Não foi possível observar a presença

de picos referentes ao cerato de bário, estrutura tipo perovskita, como observado no difratograma de raios X realizado nos pós precursores sem a co-dopagem com CuO.

Segundo Zhu *et al.* [120] no decorrer do processo de calcinação pode existir a formação de uma segunda fase, o óxido de cério (CeO_2), no entanto, essa fase sofre decomposição em uma temperatura superior a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Portanto, na condição de calcinação utilizada neste trabalho, com temperatura de 600°C , a estrutura perovskita não está estabelecida, o que é confirmado pelo difratograma. Conforme Xu *et al.* [121] a fase perovskita começa a aparecer à $700\text{ }^\circ\text{C}$ coexistindo com o óxido de cério (CeO_2), picos sobrepostos.

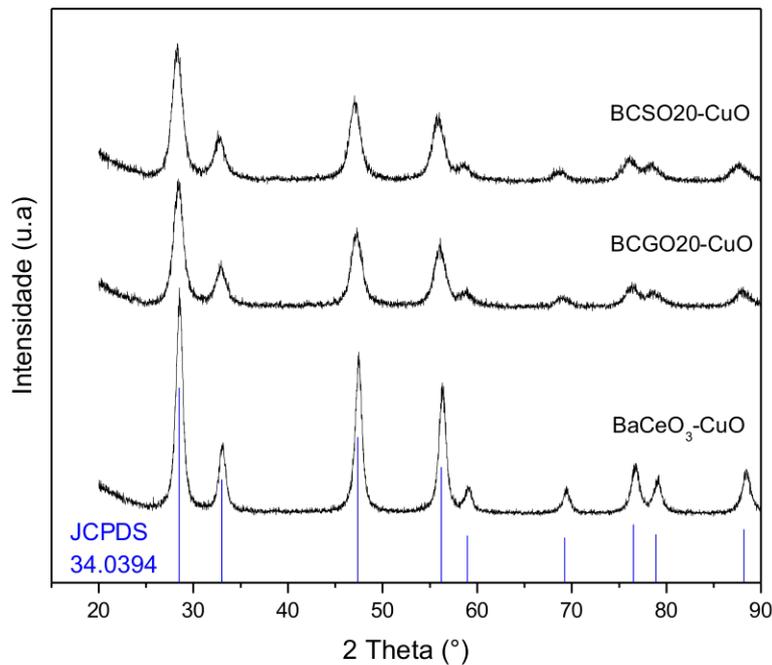


Figura 11 - Difratogramas de raios X do cerato de bário dopado com Gd e Sm após calcinação por 2h.

5.4. Análise morfológica dos pós obtidos via coprecipitação

As Figura 12 e 13 mostram a morfologia analisada por microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos. Observa-se que as partículas são relativamente pequenas, esse pequeno tamanho de partícula gera uma força motriz para aglomeração das mesmas, isto corroborou à uma forte tendência de estado de aglomeração das partículas. Também foi possível observar a formação de aglomerados de partículas relativamente grandes, mas de fácil desaglomeração.

A importância da análise da morfologia dos pós deve-se a influência que a forma e o tamanho dos aglomerados exercem no processo de densificação dos corpos de prova. Sabe-se, por exemplo, que pós constituídos de cristalitos nanométricos e com baixo nível de aglomeração, favorecem a densificação dos sinterizados [122].

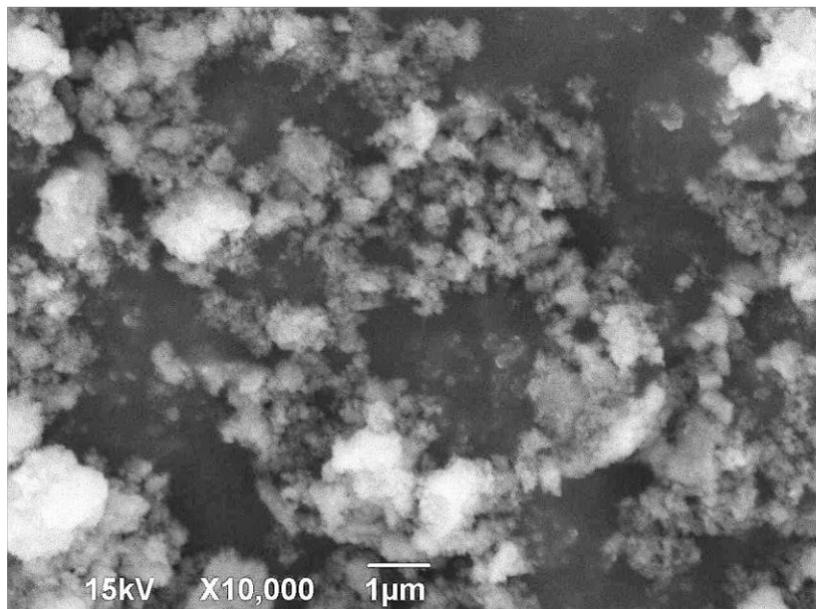


Figura 12 - Micrografia do cerato de bário obtido via coprecipitação

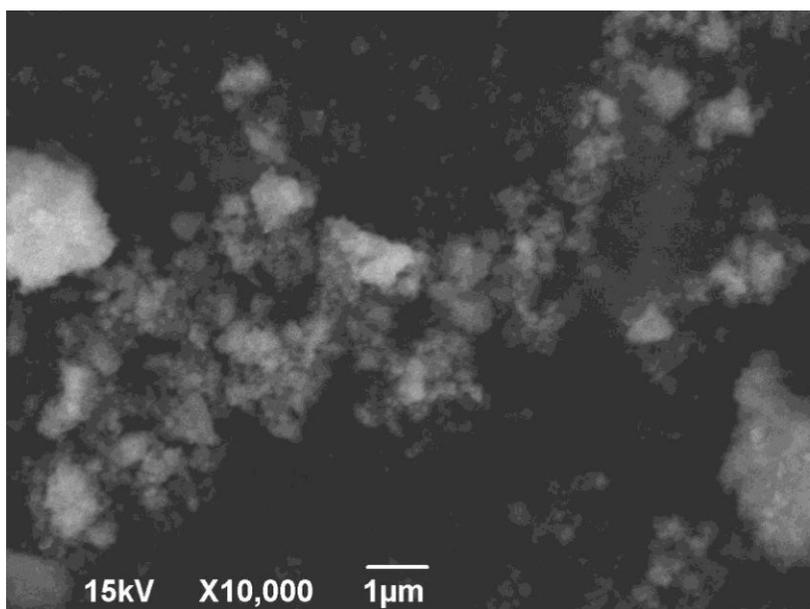


Figura 13 – Micrografia da céria obtida via coprecipitação.

5.5. Dilatometria

A baixa sinterabilidade de cerâmicas à base de céria comercial requer altas temperaturas de processamento (1400 – 1600 °C) para atingir uma densificação aceitável. No intuito de solucionar este problema, o uso de materiais nanoparticulados e a adição de pequenos teores de aditivos de sinterização têm sido alternativas largamente pesquisadas [80-83]. Espera-se que associação de partículas submicrométricas com aditivo de sinterização, via mistura em estado sólido, permita a obtenção de soluções sólidas à base de céria e cerato de bário com microestruturas densas a temperaturas de processamento tão baixas quanto 1100 °C.

As curvas de retração linear obtidas através de dilatometria das amostras dopadas com 20% mol de Gd e 1%p de CuO são mostradas na Figura 14 . Para BCGO20 observa-se uma curva típica de retração linear onde a fase inicial do processo de sinterização ocorre em aproximadamente 900°C. O estágio intermediário de sinterização, onde a retração do

compacto é mais acentuada está entre 950°C e 1050°C. A retração cessa à aproximadamente 1100°C, indicando o estágio final de densificação. Para a amostra CGO20 o comportamento térmico foi diferenciado, apresentou uma retração bem menor, cerca de 8%, sendo melhor evidenciada em 1200 °C e cessando a aproximadamente 1350°C. O compósito 1:1 ficou no meio termo das duas cerâmicas isoladas.

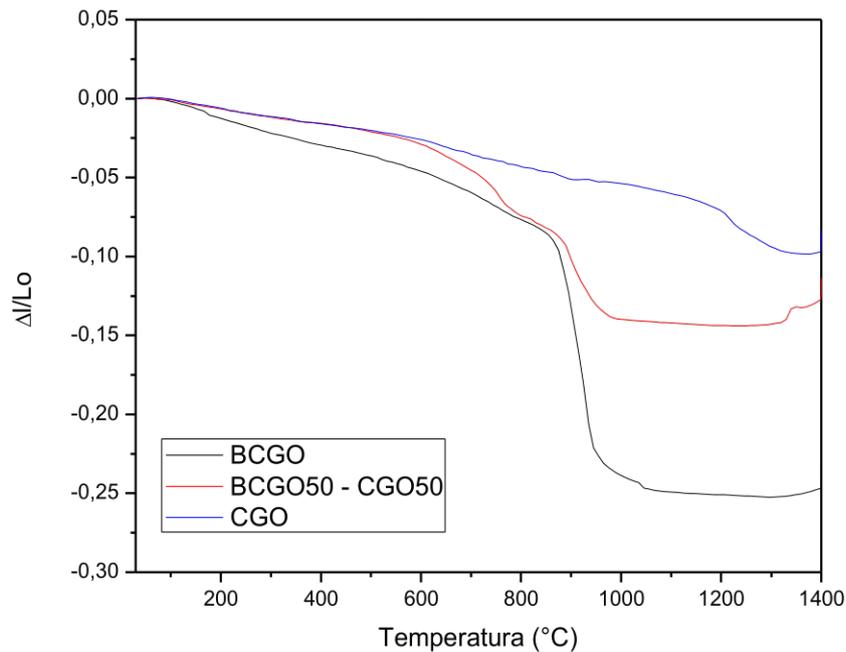


Figura 14 - Curva dilatométrica das amostras dopadas com Gd e 1%p de CuO.

Na Figura 15 observa-se as curvas de retração linear obtidas através de dilatometria das amostras dopadas com 20% mol de Sm e 1%p de CuO. O comportamento é similar às curvas obtidas para a dopagem com Gd, diferenciando em certo ponto em relação ao fim da retração, indicando um processo de densificação mais rápido, iniciado entre 950°C e 1000°C e com fim da retração linear à 1200°C. Foi possível observar, a partir dessa temperatura, uma expansão térmica das amostras, o que pode ser atribuída ao crescimento de grão e dilatação térmica, indicando total densificação das amostras. O

compósito BCSO50-CSO50 foi o que apresentou maior temperatura (1300°C) para o fim da retração linear.

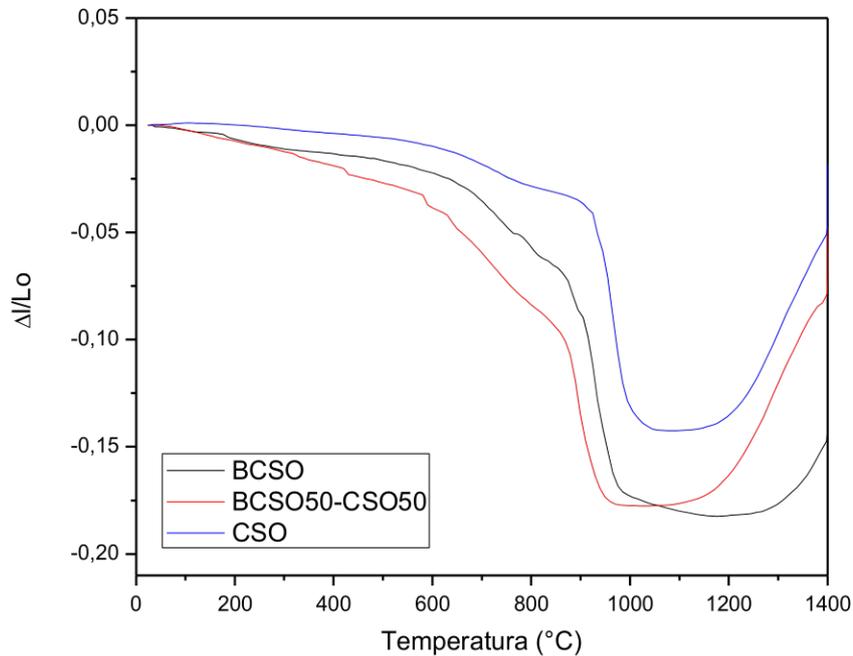


Figura 15 - Curvas dilatométricas das amostras dopadas com Sm e 1%p de CuO.

A amostra CGO foi analisada sem 1%p de CuO (Figura 16), para efeito de comparação, observa-se uma diferença considerável na curva dilatométrica, a amostra continua retraindo até 1400°C. Esse resultado indica a necessidade de temperaturas ainda mais elevadas para densificação das amostras sem CuO, corroborando com dados da literatura, já que a baixa sinterabilidade de cerâmicas à base de céria requer altas temperaturas de processamento para atingir densificação aceitável. No presente trabalho, observou-se que a associação do método de síntese e aditivo de sinterização permite a obtenção de soluções sólidas à base de céria e cerato de bário à temperaturas tão baixas quanto 1200 °C.

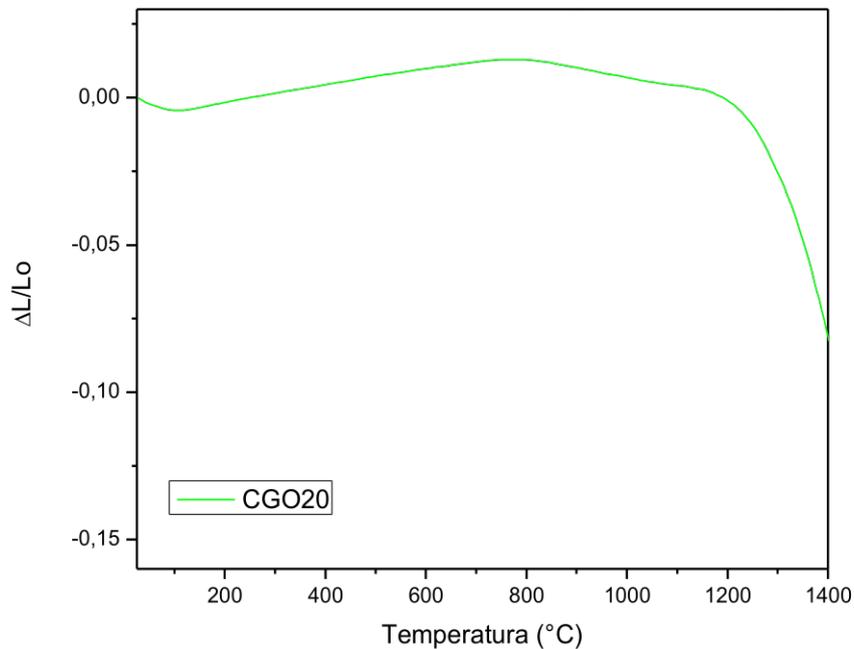


Figura 16 - Curva dilatométrica da amostra CGO20 sem aditivo de sinterização (CuO).

Para eletrólitos sólidos, a densidade relativa destes materiais deve ser a maior possível, tendo em vista o objetivo primordial de separar os gases combustível e oxidante. Desta forma, após análise das curvas de dilatação, todas as amostras foram sinterizadas a 1400°C, já que os dopantes aumentaram a temperatura de densificação, com patamar de 1h em forno elétrico modelo FV-1600 da Cevipla, disponível no laboratório de tratamentos térmicos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN. Posteriormente, as superfícies das amostras foram lixadas e polidas para posterior caracterização elétrica por espectroscopia de impedância.

5.6. MEV das cerâmicas

A Figura 17 mostra microestruturas de cerâmicas densas atacadas termicamente a 1350 °C por 15 min. As imagens apresentam uma microestrutura aparentemente bem

densificada na superfície, resultado esperado compatível com a curva de retração do ensaio dilatométrico. Os tamanhos de grão das cerâmicas densas foram semelhantes (escala).

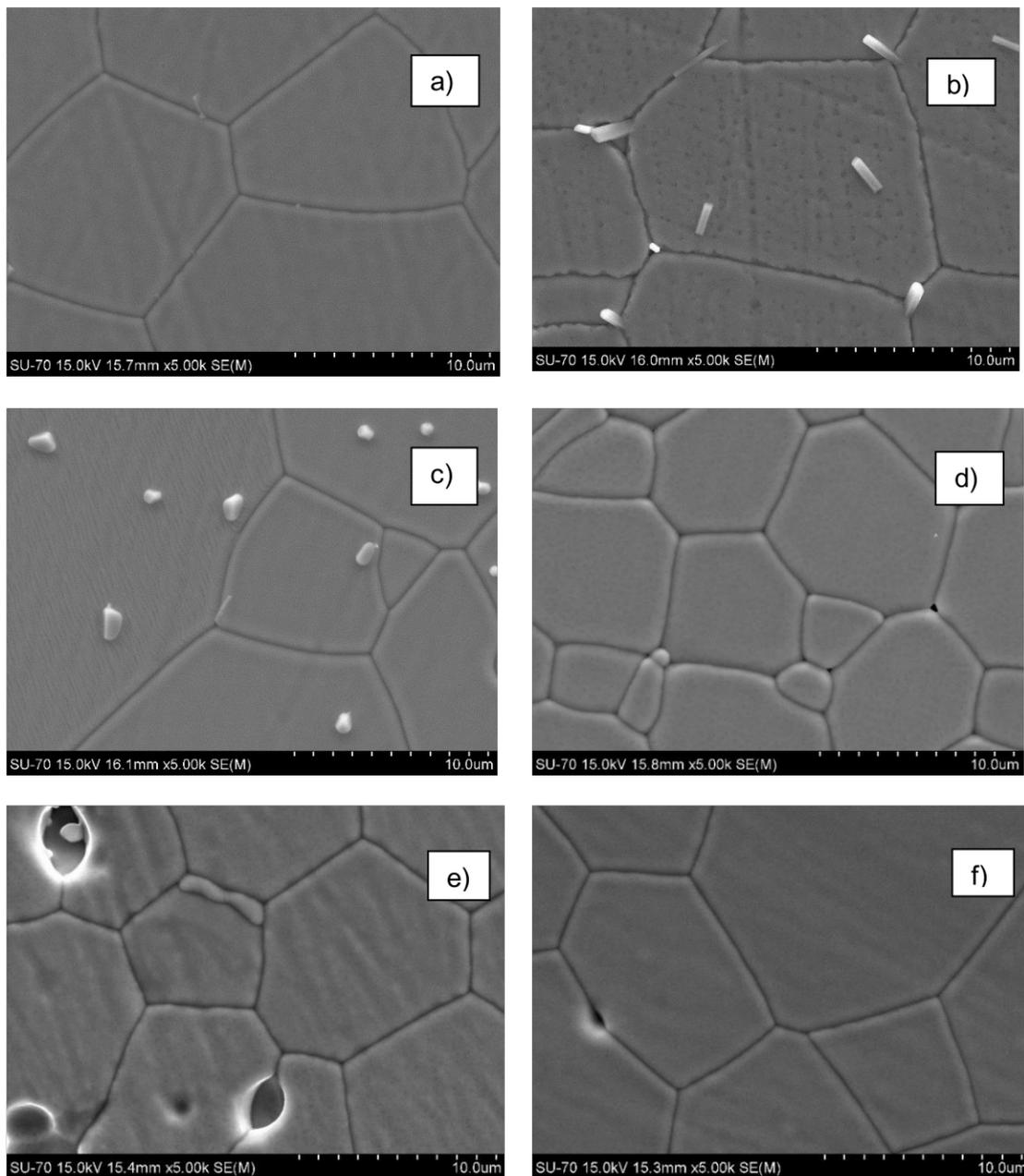


Figura 17 - Imagens de MEV obtidas das amostras sintetizadas à 1400°C, lixadas, polidas e atacadas termicamente a 1350°C por 15 min, das composições: a) BCSO50 – CSO50 b) BCSO25 – CSO75; c) BCSO75 – CSO25; d) BCGO25 – CGO75; e) BCGO50 – CGO50; f) BCGO25 – CGO75.

Para efeito de análise, duas amostras, BCGO50 – CGO50 e BCSO50 – CSO50 também foram submetidas a análise por EDS, para verificar os elementos presentes (Figura 18 e 19).

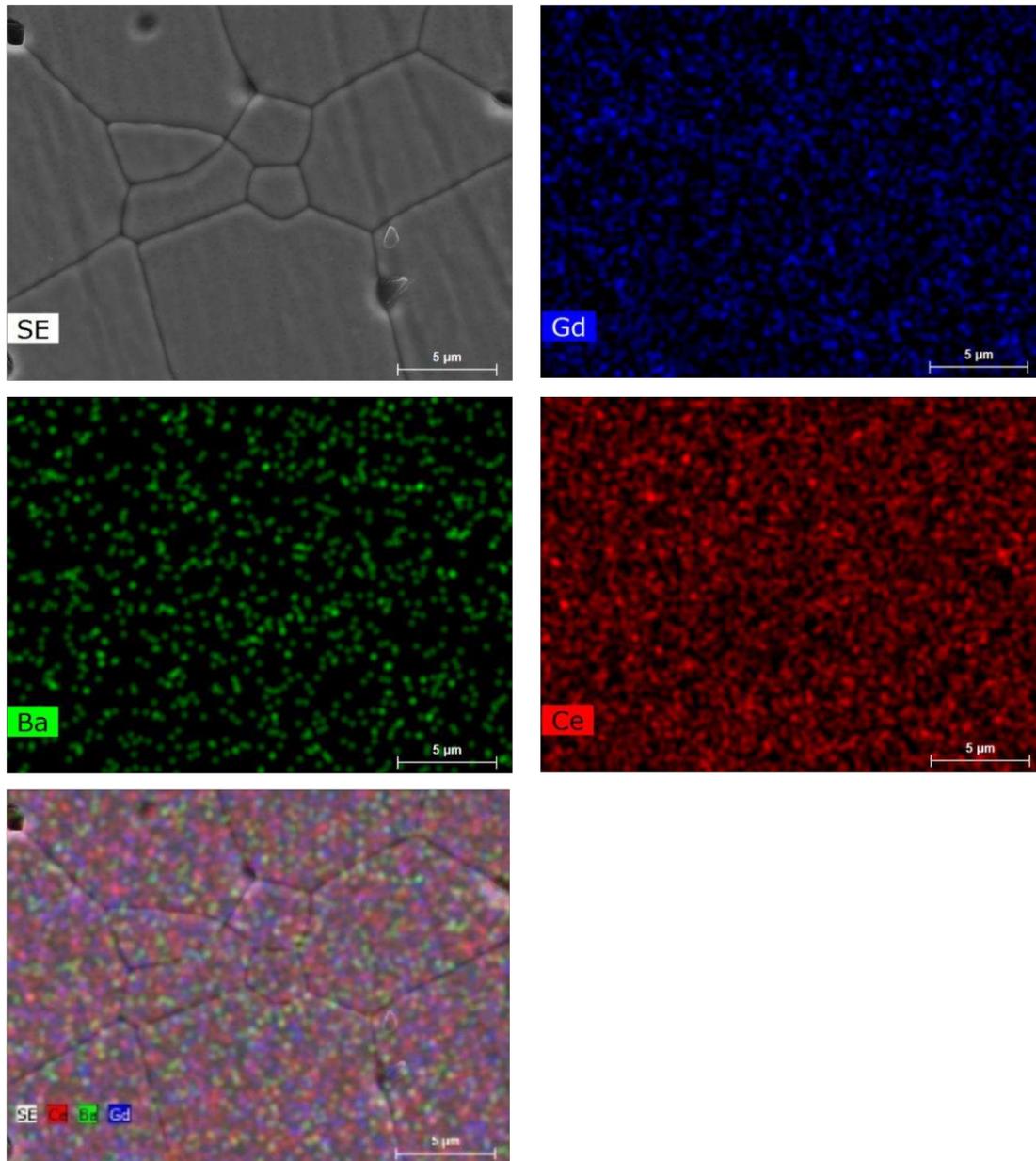


Figura 18 - EDS das cerâmicas BCGO50 – CGO50

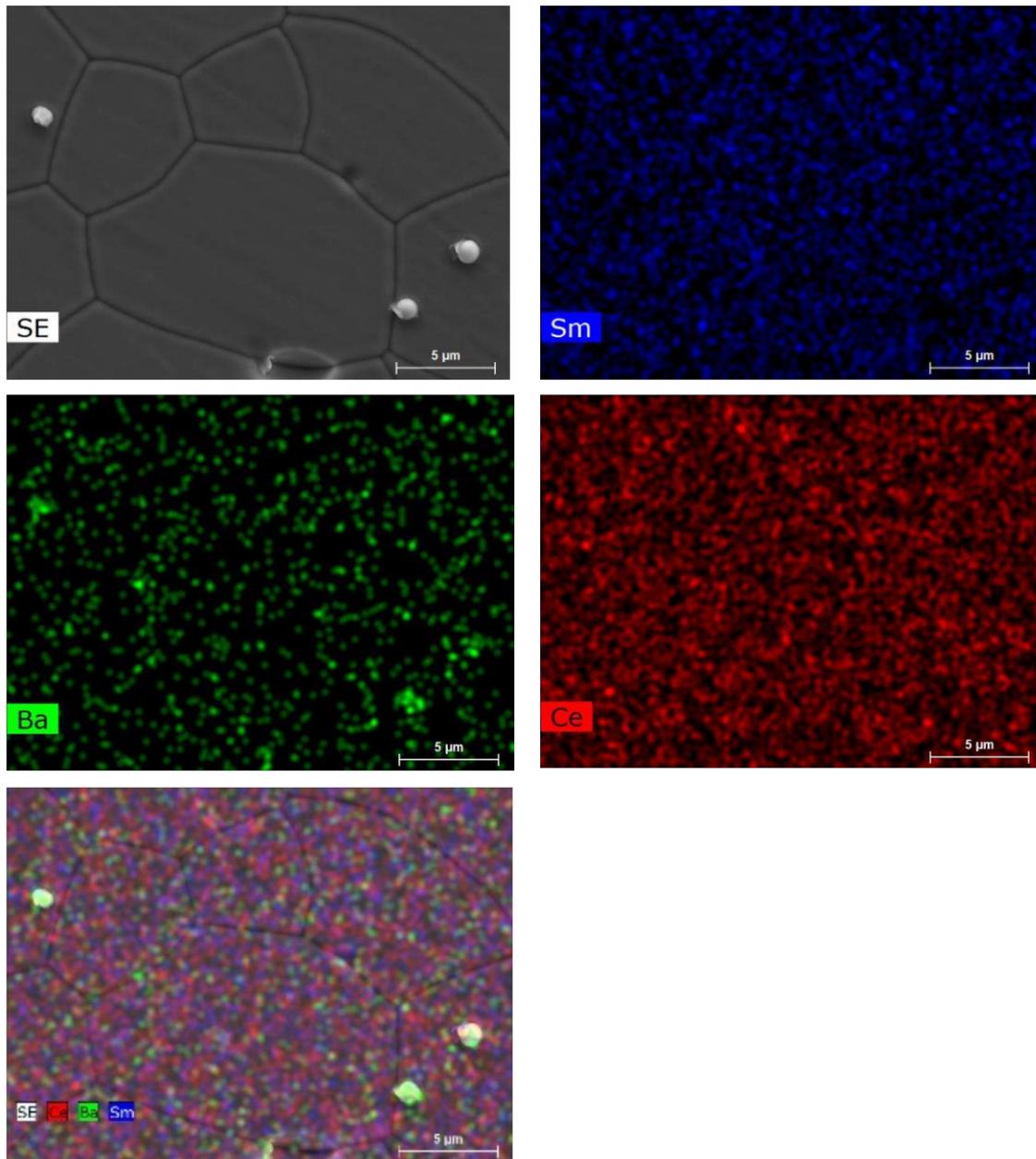


Figura 19 - EDS das cerâmicas BCSO50 – CSO50

5.7. Caracterização Elétrica

Após ensaio por Arquimedes, apenas as cerâmicas com densidade relativa acima de 92% foram submetidas a caracterização elétrica, discutidas a seguir. Dois circuitos

elementares (R || CPE, resistor R, elemento de fase constante CPE) dispostos em série foram usados para ajustar os gráficos de impedância. Independentemente da formulação dos compostos aqui estudados, as resistividades em massa apresentaram magnitude semelhante. Para efeito de comparação, esses valores concordam bem com a resistividade em massa do CeO₂ comercial (Sigma Aldrich) sinterizado a 1500°C por 4 h, mostrado na Figura 20. Analisando o gráfico de Arrhenius da condutividade total do material comercial, verifica-se que os materiais preparados via coprecipitação e com a presença do aditivo de sinterização, apresentam maior condutividade iônica total em relação ao material comercial (Figuras 21.a), b) e c)).

A queda na condutividade total do CeO₂ comercial é consequência direta de seu baixo σ_{gb} [73]. Características físicas distintas, como tamanho do grão e a densificação do material impactariam diretamente nas propriedades elétricas dos materiais. Aparentemente, não é o caso. Portanto, esse comportamento provavelmente pode estar relacionado a prováveis modificações na natureza dos contornos de grão do CeO₂ comercial não dopado, e naturalmente a maior concentração de vacâncias de oxigênio nos materiais dopados.

A justificativa sugerida é simples. Durante o processamento em alta temperatura, impurezas à base de sílica dos materiais internos do forno (refratários, resistências, etc.) podem ser liberadas como vapor contaminante [123, 124]. Os contornos de grão, por sua vez, surgem com elevado grau de desordem, consequentemente, com maiores energias associadas em relação ao grão. Consequentemente, essas impurezas encontram dentro dos contornos de grão, locais preferíveis para serem acomodados sem energia extra. Nesta situação, contornos de grão modificados (e junções de ponto triplo) atuam bloqueando o transporte de portadores de carga através dos caminhos grão a grão. Isso é geralmente chamado de efeito de bloqueio de íons [125].

A síntese via coprecipitação produziu pós muito reativos com sinterabilidade ainda mais aprimorada com o uso de aditivo de sinterização, permitindo obter cerâmicas densas, mesmo sob o efeito deletério dos dopantes no aumento da temperatura de densificação, em temperaturas de densificação/sinterização mais baixas ($\sim 300^\circ\text{C}$ abaixo do utilizado para pós comerciais). A queima dessas cerâmicas em temperaturas moderadas pode ser benéfica para diminuir as contaminações do forno. Assim, o efeito de bloqueio representa um impacto menor para a σ_{gb} desses materiais, seguido por suas correspondentes energias de ativação mais baixas. A consequência natural, portanto, é a melhor condutividade iônica total das cerâmicas sintéticas [126].

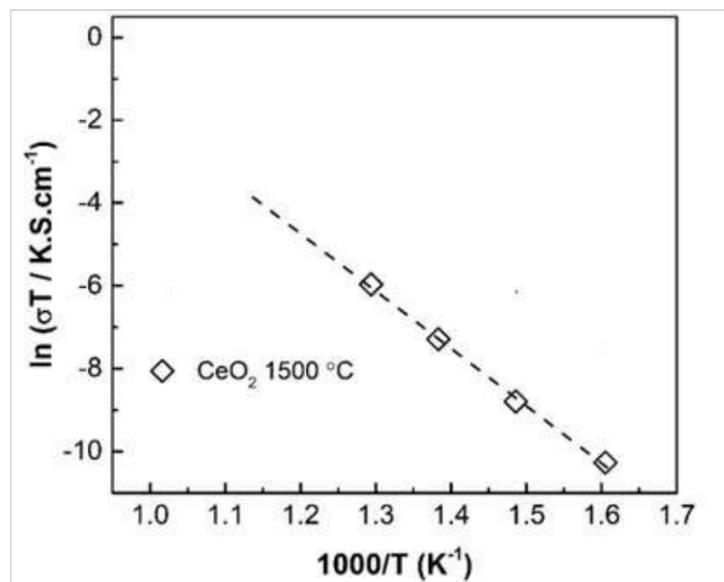


Figura 20 – Gráfico de Arrhenius da condutividade total de CeO_2 comercial sinterizado a 1500°C .

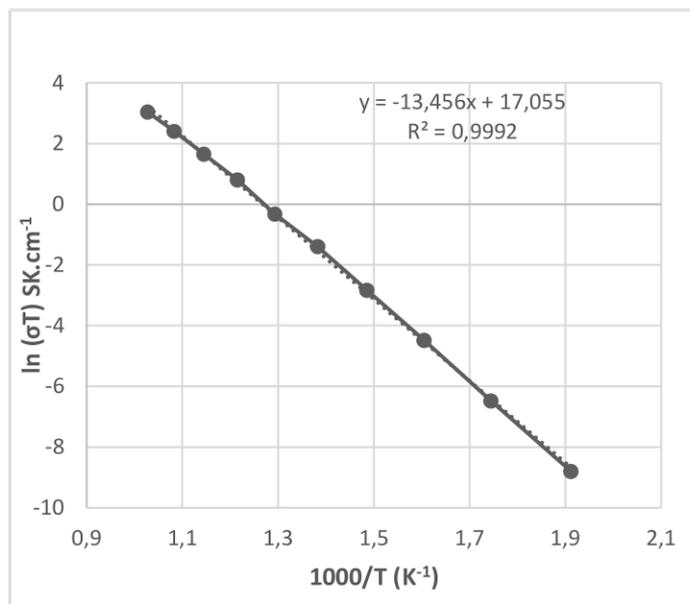


Figura 21 - Gráfico de Arrhenius para condutividade total da cerâmica $\text{BCSO}_{50} - \text{CSO}_{50}$.

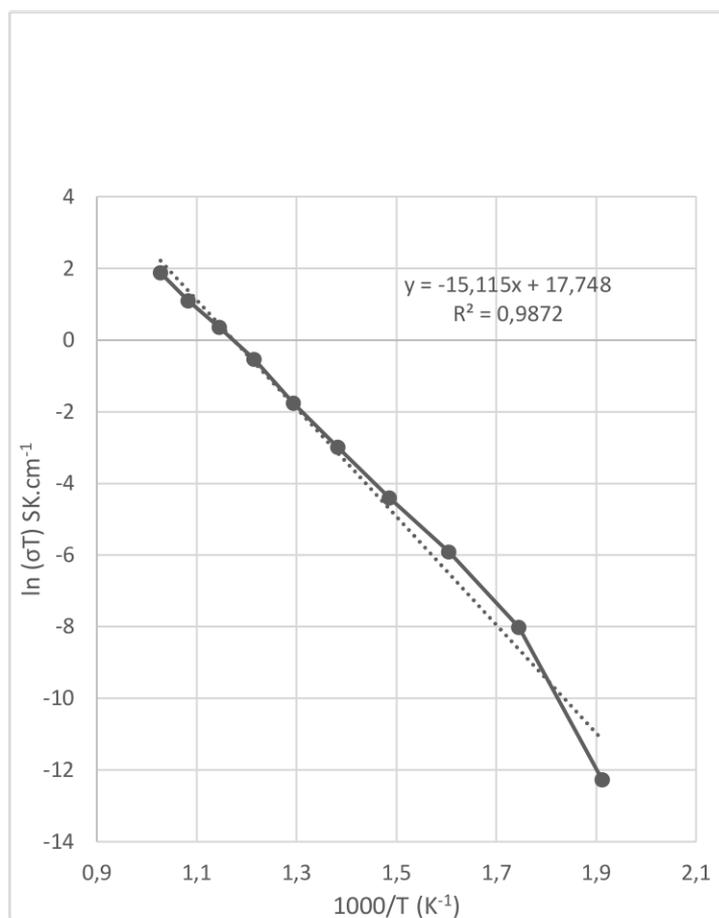


Figura 22 – Gráfico de Arrhenius para condutividade total da cerâmica $\text{BCGO}_{25} - \text{CGO}_{75}$.

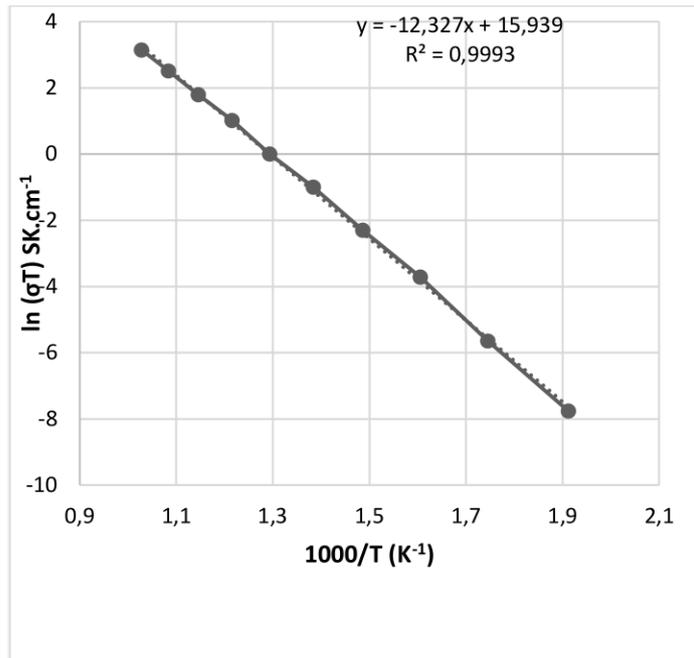


Figura 23 - Gráfico de Arrhenius para condutividade total da cerâmica $\text{BCSO}_{75}\text{-CSO}_{25}$.

6. CONCLUSÕES

Pós com composições de BCMO ($\text{BaCe}_{0.80}\text{M}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$) e CMO ($\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$) onde $\text{M} = \text{Gd}^{3+}$ e Sm^{3+} , foram obtidos via rota de síntese por coprecipitação à $60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ com patamar de 1h. Para todas as formulações de CMO, os difratogramas dos pós obtidos apresentam picos característicos da estrutura cúbica tipo fluorita, referente ao óxido de cério (CeO_2), sem presença de picos secundários. As amostras de BCMO apresentam picos característicos da estrutura ortorrômbica do tipo perovskita e picos sobrepostos da estrutura cúbica tipo fluorita. Através da equação de Scheerrer foi possível estimar o tamanho médio do cristalito para as amostras, que apresentaram valores um pouco menores que valores típicos reportados na literatura. A amostra BCSO20 apresentou o menor tamanho médio de cristalito (6,7 nm). Também foi possível observar que a adição do dopante aumentou o tamanho médio de cristalito em todas as composições. De acordo com as análises termogravimétricas as maiores perdas de massa ocorrem abaixo de 600°C , referentes à eliminação de água adsorvida e decomposição de nitratos residuais. As amostras dopadas com 20% mol de gadolínio (CGO20 e BCGO20) foram as que apresentaram a maior temperatura para formação dos óxidos, indicando que a dopagem com o íon Gd^{3+} retarda o processo de cristalização.

A associação de duas metodologias de processamento, síntese via coprecipitação e adição de 1%p de CuO permitiu a obtenção de temperaturas iniciais de coalescimento de partículas, densificação, tão baixas quanto 1200°C , uma redução de até 600°C em relação à dados da literatura, Em geral, esta técnica de síntese provou ser uma abordagem eficaz para diminuir a temperatura de sinterização de cerâmicas a base de CeO_2 com propriedades elétricas aprimoradas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Fitzgibbons, "14. Future prospects and public policy implications for hydrogen and fuel-cell technologies in Canada," ed: United Nations University Press: Tokyo, Japan, 2008.
- [2] D. R. Lovley, "Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches," *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 17, no. 3, pp. 327-332, 6// 2006.
- [3] B. Singh, S. Ghosh, S. Aich, and B. Roy, "Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review," *Journal of Power Sources*, vol. 339, pp. 103-135, 2017.
- [4] O. Yamamoto, "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects," *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 15–16, pp. 2423-2435, 5/3/ 2000.
- [5] S. A. I. Corporation, *Fuel Cell Handbook*. EG&G Technical Services, Inc, 2004.
- [6] A. Nascimento and N. Mohallem, "Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido (Materials used in the manufacture of the main components of solid oxide fuel cells)," *Cerâmica*, vol. 55, pp. 46-52, 2009.
- [7] T. A. Adams, J. Nease, D. Tucker, and P. I. Barton, "Energy Conversion with Solid Oxide Fuel Cell Systems: A Review of Concepts and Outlooks for the Short- and Long-Term," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 9, 2013.
- [8] J. M. Milewski, Andrzej ; Salacinski, Jacek, "Off-design analysis of SOFC hybrid system," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 687-698, 2007.
- [9] P. Moçoteguy and A. Brisse, "A review and comprehensive analysis of degradation mechanisms of solid oxide electrolysis cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 36, pp. 15887-15902, 12/13/ 2013.
- [10] J. W. Fergus, "Sealants for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 147, no. 1, pp. 46-57, 2005.
- [11] H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito, M. Enoki, and T. Ishihara, "Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO₃-based proton conductors with different trivalent dopants," (in English), *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 10, no. 4, pp. B77-B80, 2007.
- [12] D. J. Seo, K. O. Ryu, S. B. Park, K. Y. Kim, and R. H. Song, "Synthesis and properties of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2} solid solution prepared by flame spray pyrolysis," (in English), *Materials Research Bulletin*, vol. 41, no. 2, pp. 359-366, Feb 2 2006.
- [13] A. Akbari-Fakhrabadi, R. V. Mangalaraja, M. Jamshidijam, S. Ananthakumar, and S. H. Chan, "Mechanical Properties of Gd-CeO₂ Electrolyte for SOFC Prepared by Aqueous Tape Casting," *Fuel Cells*, vol. 13, no. 5, pp. n/a-n/a, 2013.
- [14] B. Moreno, R. Fernandez-Gonzalez, J. R. Jurado, A. Makradi, P. Nunez, and E. Chinarro, "Fabrication and characterization of ceria-based buffer layers for solid

- oxide fuel cells," (in English), *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 10, pp. 5433-5439, Mar 26 2014.
- [15] P. Arunkumar, M. Meena, and K. S. Babu, "A review on cerium oxide-based electrolytes for ITSOFC," *ICE Publishing journal*, vol. 1, no. 5, pp. 288–305, 2012.
- [16] M. Mogensen, N. M. Sammes, and G. A. Tompsett, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 129, no. 1, pp. 63-94, 2000.
- [17] A. Trovarelli, *Catalysis by ceria and related materials*. World Scientific, 2002.
- [18] J. Molenda, K. Świerczek, and W. Zając, "Functional materials for the IT-SOFC," *Journal of Power Sources*, vol. 173, no. 2, pp. 657-670, 2007/11/15/ 2007.
- [19] W. A. Meulenberg, J. M. Serra, and T. Schober, "Preparation of proton conducting BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O₃ thin films," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 33, pp. 2851-2856, 2006.
- [20] H.-L. Lin, R.-K. Chiang, C.-L. Kuo, and C.-W. Chang, "Synthesis of BaCeO₃ powders by a fast aqueous citrate–nitrate process," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, no. 11, pp. 1188-1194, 2007.
- [21] Z. Tao, Q. Zhang, X. Xi, G. Hou, and L. Bi, "A strategy of tailoring stable electrolyte material for high performance proton-conducting solid oxide fuel cells (SOFCs)," *Electrochemistry Communications*, vol. 72, pp. 19-22, 2016/11/01/ 2016.
- [22] J. Lyagaeva *et al.*, "Acceptor doping effects on microstructure, thermal and electrical properties of proton-conducting BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-δ} (Ln=Yb, Gd, Sm, Nd, La or Y) ceramics for solid oxide fuel cell applications," *Electrochimica Acta*, vol. 192, pp. 80-88, 2016/02/20/ 2016.
- [23] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors," *Materials Research*, vol. 13, no. 3, pp. 385-394, 2010.
- [24] W. Kaituo, W. Xuehang, W. Wenwei, L. Yongni, and L. Sen, "Synthesis of perovskite LaCoO₃ by thermal decomposition of oxalates: phase evolution and kinetics of the thermal transformation of the precursor," *Ceramics International*, vol. 40, no. 4, pp. 5997-6004, 2014.
- [25] M. F. Lobato, A. G. d. Santos, A. B. Vital, and C. P. d. Souza, "Síntese do cerato de bário pelo método de complexação combinando EDTA-citrato e avaliação catalítica na oxidação do monóxido de carbono testada em reator de leito fixo," *Cerâmica*, vol. 62, no. 363, pp. 288-293, 2016.
- [26] J. Kang *et al.*, "Performance optimization of Ca and Y co-doped CeO₂-based electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells," vol. 913, p. 165317, 2022.
- [27] T. L. Simonenko *et al.*, "Spark plasma sintering of nanopowders in the CeO₂-Y₂O₃ system as a promising approach to the creation of nanocrystalline intermediate-temperature solid electrolytes," vol. 44, no. 16, pp. 19879-19884, 2018.

- [28] H. Sun *et al.*, "Enhanced sinterability and electrical performance of Sm₂O₃ doped CeO₂/BaCeO₃ electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells through Bi₂O₃ co-doping," vol. 45, no. 6, pp. 7667-7672, 2019.
- [29] B. Zhu, X. Liu, and T. Schober, "Novel hybrid conductors based on doped ceria and BCY20 for ITSOFC applications," *Electrochemistry communications*, vol. 6, no. 4, pp. 378-383, 2004.
- [30] D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, and P. Tsiakaras, "BaCeO₃: Materials development, properties and application," *Progress in Materials Science*, vol. 60, pp. 72-129, 2014.
- [31] S. Presto and M. Viviani, "Effect of CuO on microstructure and conductivity of Y-doped BaCeO₃," *Solid State Ionics*, vol. 295, pp. 111-116, 2016.
- [32] Y. Dong, S. Hampshire, J.-e. Zhou, and G. Meng, "Synthesis and sintering of Gd-doped CeO₂ electrolytes with and without 1 at.% CuO doping for solid oxide fuel cell applications," *international journal of hydrogen energy*, vol. 36, no. 8, pp. 5054-5066, 2011.
- [33] M. Godinho, R. Gonçalves, L. S. Santos, J. A. Varela, E. Longo, and E. Leite, "Room temperature co-precipitation of nanocrystalline CeO₂ and Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-δ} powder," *Materials Letters*, vol. 61, no. 8-9, pp. 1904-1907, 2007.
- [34] D. A. Medvedev, J. G. Lyagaeva, E. V. Gorbova, A. K. Demin, and P. Tsiakaras, "Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes," *Progress in Materials Science*, vol. 75, pp. 38-79, 2016/01/01/ 2016.
- [35] J. R. McDonald, "Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems," *Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*, 1987.
- [36] A. Dicks and D. A. J. Rand, *Fuel cell systems explained*. Wiley Online Library, 2018.
- [37] A. Arabacı and M. F. Öksüzömer, "Preparation and characterization of 10mol% Gd doped CeO₂ (GDC) electrolyte for SOFC applications," *Ceramics International*, vol. 38, no. 8, pp. 6509-6515, 2012.
- [38] K. C. Wincewicz and J. S. Cooper, "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives," *Journal of Power Sources*, vol. 140, no. 2, pp. 280-296, 2005.
- [39] F. Yang, X. Zhao, and P. Xiao, "Bulk conduction and relaxation in [(ZrO₂)_{1-x}(CeO₂)_x] 0.92 (Y₂O₃) 0.08 (0 ≤ x ≤ 1) solid solutions at intermediate temperatures," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 11, pp. 4943-4949, 2011.
- [40] Y. D. Belo, Q. N. Sonza, M. Borba, and A. D. Bona, "Zircônia tetragonal estabilizada por ítria: comportamento mecânico, adesão e longevidade clínica," *Cerâmica*, vol. 59, pp. 633-639, 2013.
- [41] T. S. Martins, T. L. Hewer, and R. S. Freire, "Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais," *Química nova*, vol. 30, no. 8, p. 2001, 2007.

- [42] J. Larminie and A. Dicks, "Fuelling fuel cells," *Fuel cell systems explained*, pp. 229-308, 2003.
- [43] A. Mater, D. Fasquelle, M. Kahlaoui, A. Madani, and C. Chefi, "Synthesis, characterization, and electrochemical properties of bi-layered cathode films deposited on co-doped ceria," *Chinese Journal of Physics*, vol. 55, no. 6, pp. 2577-2587, 2017.
- [44] A. Pesaran, A. Jaiswal, and E. D. Wachsman, "Development of Stabilized Bismuth Oxide Based Composite Cathodes for Low Temperature SOFCs," in *Meeting Abstracts*, 2017, no. 39, pp. 1741-1741: The Electrochemical Society.
- [45] S. C. SINGHAL, "Solid Oxide Fuel Cells: An Overview," *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*, vol. 49, p. 478, 2004.
- [46] A. I. B. L. Rondão, "Papel de diferentes iões no transporte de carga em electrólitos compósitos," Universidade de Aveiro, 2011.
- [47] S. A. I. Corporation, *FUEL CELL HANDBOOK* EG&G Technical Services, Inc, 2004.
- [48] S. C. SINGHAL, "Solid Oxide Fuel Cells: An Overview," *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*, vol. 49, no. 478, 2004.
- [49] C. G. M. Lima *et al.*, "Synthesis and properties of CuO-doped Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} electrolytes for SOFCs," *Ceramics International*, vol. 41, no. 3, pp. 4161-4168, 2015.
- [50] Y. Dong, S. Hampshire, J.-e. Zhou, X. Dong, B. Lin, and G. Meng, "Mechanical strengthening of Sm-doped CeO₂ ceramics by 1mol% cobalt oxide for solid oxide fuel cell application," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 20, pp. 8402-8405, 2011.
- [51] A. Akbari-Fakhrabadi, R. V. Mangalaraja, M. Jamshidijam, S. Ananthakumar, and S. H. Chan, "Mechanical Properties of Gd-CeO₂ Electrolyte for SOFC Prepared by Aqueous Tape Casting," *Fuel Cells*, vol. 13, no. 5, pp. 682-688, 2013.
- [52] F. C. HANDBOOK, "EG&G Technical Services, Inc," *Science Applications International Corporation*, vol. 7ed, 2004.
- [53] C. e. a. VERANITISAGUL, "Electrolyte Materials For Solid Oxide Fuel Cells Derived From Metal Complexes: Gadolinia-Doped Ceria," *Ceramics International* pp. 2403-2409, 2012.
- [54] H. L. Tuller and A. S. Nowick, "Small polaron electron transport in reduced CeO₂ single crystals," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 38, no. 8, pp. 859-867, 1977/01/01 1977.
- [55] B. Dalslet, P. Blennow, P. V. Hendriksen, N. Bonanos, D. Lybye, and M. Mogensen, "Assessment of doped ceria as electrolyte," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 10, no. 8, pp. 547-561, 2006.
- [56] J. W. Fergus, "Electrolytes for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 30-40, 2006.

- [57] Y. Zhou and M. N. Rahaman, "Effect of redox reaction on the sintering behavior of cerium oxide," *Acta materialia*, vol. 45, no. 9, pp. 3635-3639, 1997.
- [58] A. Chroneos, R. Vovk, I. Goulatis, and L. Goulatis, "Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 494, no. 1, pp. 190-195, 2010.
- [59] E. Muccillo, "Condutores de íons oxigênio-uma breve revisão (Oxygen-ion conductors-a brief review)," *Cerâmica*, vol. 54, pp. 129-144, 2008.
- [60] A. S. Fudala, W. M. Salih, and F. F. J. M. T. P. Alkazaz, "Synthesis different sizes of cerium oxide CeO₂ nanoparticles by using different concentrations of precursor via sol-gel method," vol. 49, pp. 2786-2792, 2022.
- [61] B. Lu *et al.*, "CO₂ hydrogenation on CeO₂@ Cu catalyst synthesized via a solution auto-combustion method," vol. 54, p. 101757, 2021.
- [62] J. F. Muñoz-Chilito and J. E. J. J. o. E. C. E. Rodríguez-Páez, "ZnO-CeO₂ nanocomposites: Synthesis, characterization and evaluation of their action on polluting gases emitted by motorcycles," vol. 9, no. 1, p. 104890, 2021.
- [63] Y. Leng, S. Chan, S. Jiang, and K. Khor, "Low-temperature SOFC with thin film GDC electrolyte prepared in situ by solid-state reaction," *Solid State Ionics*, vol. 170, no. 1-2, pp. 9-15, 2004.
- [64] R. Del Colle, R. Haneda, E. Longo, M. Godinho, and S. Fontes, "Method of chemical impregnation applied to microporous tubes and tubular membranes for the microfiltration of emulsions and bacteria suspensions," *Cerâmica*, vol. 54, no. 329, pp. 21-28, 2008.
- [65] W. Zając, E. Hanc, A. Gorzkowska-Sobas, K. Świerczek, and J. Molenda, "Nd-doped Ba(Ce,Zr)O_{3-δ} proton conductors for application in conversion of CO₂ into liquid fuels," *Solid State Ionics*, vol. 225, pp. 297-303, 2012/10/04/ 2012.
- [66] C. Riccardi, R. Lima, M. Dos Santos, P. R. Bueno, J. A. Varela, and E. Longo, "Preparation of CeO₂ by a simple microwave-hydrothermal method," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 2, pp. 288-291, 2009.
- [67] P. Benito, M. Herrero, F. Labajos, and V. Rives, "Effect of post-synthesis microwave-hydrothermal treatment on the properties of layered double hydroxides and related materials," *Applied Clay Science*, vol. 48, no. 1, pp. 218-227, 2010.
- [68] M. J. C. De Oliveira, M. Quirino, L. Neiva, L. Gama, and J. Oliveira, "Síntese de óxido de cério (CeO₂) com alta área superficial por meio do método Hidrotérmico assistido por microondas," *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 6, no. 3, 2011.
- [69] M. B. YOSHIMURA, K, "Hydrothermal processing of materials: past, present and future," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 2085 - 2103, 2008.
- [70] V. D. Araujo *et al.*, "CeO₂ nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods," *CrystEngComm*, 10.1039/C1CE06188G vol. 14, no. 3, pp. 1150-1154, 2012.

- [71] M. J. C. d. Oliveira, M. R. Quirino, L. S. Neiva, L. Gama, and J. B. Oliveira, "Síntese de óxido de cério (CeO₂) com alta área superficial por meio do método hidrotérmico assistido por microondas " *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 6.3, pp. 170-174, 2011.
- [72] C. S. Riccardi, R. C. Lima, M. L. dos Santos, P. R. Bueno, J. A. Varela, and E. Longo, "Preparation of CeO₂ by a simple microwave–hydrothermal method," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 2-3, pp. 288-291, 2009.
- [73] J. D. Carregosa, J. P. Grilo, G. S. Godoi, D. A. Macedo, R. M. Nascimento, and R. M. J. C. I. Oliveira, "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of ceria (CeO₂): microstructure, sinterability and electrical properties," vol. 46, no. 14, pp. 23271-23275, 2020.
- [74] T. Divya, C. Anjali, K. Sunajadevi, K. Anas, and N. J. J. o. S. S. C. Renuka, "Influence of hydrothermal synthesis conditions on lattice defects in cerium oxide," vol. 300, p. 122253, 2021.
- [75] S. Telegin, N. Kirillova, I. Modin, and E. J. C. I. Suleimanov, "Effect of particle size distribution on functional properties of Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-d} ceramics," vol. 47, no. 12, pp. 17316-17321, 2021.
- [76] K. Polychronopoulou *et al.*, "Rapid microwave assisted sol-gel synthesis of CeO₂ and CexSm1-xO₂ nanoparticle catalysts for CO oxidation," vol. 428, pp. 41-55, 2017.
- [77] D. A. Macedo *et al.*, "Synthesis of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} solid electrolyte by a proteic sol-gel green method," vol. 51, no. 6, pp. 400-404, 2016.
- [78] V. Soares, A. Santos, D. Ribeiro, and M. J. I. J. E. M. Silva, "Study of DC conductivity in nanostructured ceramics of NiMn₂O₄ pure and doped with Cu and Zn," vol. 6, pp. 14-20, 2018.
- [79] B. Soni, S. Makkar, S. J. J. o. A. Biswas, and Compounds, "Defects induced tailored optical and magnetic properties of Zn-doped CeO₂ nanoparticles synthesized by a facile sol-gel type process," vol. 879, p. 160149, 2021.
- [80] E. Muccillo, R. Rocha, S. Tadokoro, J. Rey, R. Muccillo, and M. Steil, "Electrical conductivity of CeO₂ prepared from nanosized powders," *Journal of electroceramics*, vol. 13, no. 1-3, pp. 609-612, 2004.
- [81] A. Bumajdad, J. Eastoe, and A. Mathew, "Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems," *Advances in colloid and interface science*, vol. 147, pp. 56-66, 2009.
- [82] H. Araujo and D. de Souza, "Electrical conductivity of CeO₂-10 mol% Gd₂O₃-x mol% Sm₂O₃ (0 < x < 2)," *Cerâmica*, vol. 59, no. 350, pp. 235-241, 2013.
- [83] H. Hayashi, R. Sagawa, H. Inaba, and K. Kawamura, "Molecular dynamics calculations on ceria-based solid electrolytes with different radius dopants," *Solid State Ionics*, vol. 131, no. 3-4, pp. 281-290, 2000.

- [84] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, and H. Arai, "Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure," *Journal of applied electrochemistry*, vol. 18, no. 4, pp. 527-531, 1988.
- [85] T. H. S. Silva *et al.*, "Efeitos da dopagem com gadolÃ­nia na densificaÃ§Ã£o e nas propriedades elÃ©tricas de soluÃ§Ãµes sÃ³lidas Ce_{0,99-x}Gd_xCu_{0,01}O₂-'," *CerÃ¢mica*, vol. 63, pp. 470-477, 2017.
- [86] E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, and P. Tsiakaras, "Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 21, pp. 887-890, 2008.
- [87] H. Vu *et al.*, "CuO-based sintering aids for low temperature sintering of BaFe₁₂O₁₉ ceramics," *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 1, no. 2, pp. 170-177, 2013.
- [88] C. Kleinlogel and L. J. Gauckler, "Sintering of nanocrystalline CeO₂ ceramics," *Advanced Materials*, vol. 13, no. 14, pp. 1081-1085, 2001.
- [89] S. Burinskas, V. Adomonis, J. Dudonis, G. Laukaitis, V. MiniÅlgas, and D. MilÅius, "Synthesis and characterization of GDC solid electrolytes obtained by solid state sintering of multilayer thin films," *Solid State Ionics*, vol. 184, no. 1, pp. 14-18, 2011.
- [90] A. K. Baral, H. P. Dasari, B.-K. Kim, and J.-H. Lee, "Effect of sintering aid (CoO) on transport properties of nanocrystalline Gd doped ceria (GDC) materials prepared by co-precipitation method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 575, pp. 455-460, 2013.
- [91] Y. Dong, S. Hampshire, B. Lin, Y. Ling, and X. Zhang, "High sintering activity Cu–Gd co-doped CeO₂ electrolyte for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 19, pp. 6510-6515, 2010.
- [92] J. D. NICHOLAS, JONGHE, L. C., "Prediction and Evaluation of Sintering Aids for Cerium Gadolinium Oxide," *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 1187–1194, 2007.
- [93] K. S. PAREDES H. J. A., "The effect of segregated transition metal ions on the grain boundary resistivity of gadolinium – doped ceria: alteration of the space charge potential," *Solid State ionics*, vol. 177, pp. 3075–3080, 2006.
- [94] H.-H. Möbius, "On the history of solid electrolyte fuel cells," *Journal of solid state electrochemistry*, vol. 1, no. 1, pp. 2-16, 1997.
- [95] S. M. Haile, "Fuel cell materials and components," *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 5981-6000, 2003.
- [96] S. A. Fontana, R.; Chevalier, S.; Piccardo, P.; Caboche, G.; Viviani, M.; Molins, R.; Sennour, M, "Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys," *Journal of Power Sources*, vol. 171, pp. 652-662, 2007.
- [97] N. Q. Minh, "Solid oxide fuel cell technology—features and applications," *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 271-277, 2004.
- [98] H. Matsumoto, ; Kawasaki, Y.; Ito, N.; Enoki, M.; Ishihara, T, "Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO₃-based proton conductors

- with different trivalent dopants," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10, pp. B77-B80, 2007.
- [99] D. J. R. Seo, Kyoung Ok; Park, Seung Bin; Kim, Ki Young; Song, Rak-Hyun, "Synthesis and properties of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ solid solution prepared by flame spray pyrolysis," *Materials Research Bulletin*, vol. 41, pp. 359-366, 2006.
- [100] B. Moreno, R. Fernández-González, J. R. Jurado, A. Makradi, P. Nuñez, and E. Chinarro, "Fabrication and characterization of ceria-based buffer layers for solid oxide fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 10, pp. 5433-5439, 2014.
- [101] S. Ha, P.-C. Su, S. Ji, and S. W. Cha, "Low temperature solid oxide fuel cells with proton-conducting $Y: BaZrO_3$ electrolyte on porous anodic aluminum oxide substrate," *Thin Solid Films*, vol. 544, pp. 125-128, 2013.
- [102] F. Iguchi, N. Sata, and H. Yugami, "Proton transport properties at the grain boundary of barium zirconate based proton conductors for intermediate temperature operating SOFC," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 30, pp. 6265-6270, 2010.
- [103] C. Moure and O. Peña, "Recent advances in perovskites: Processing and properties," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 43, no. 4, pp. 123-148, 2015/12/01/ 2015.
- [104] J. Milewski, A. Miller, and J. Sałaciński, "Off-design analysis of SOFC hybrid system," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 6, pp. 687-698, 2007.
- [105] T. F. Andrade and R. Muccillo, "Effect of zinc oxide and boron oxide addition on the properties of yttrium-doped barium zirconate," *Ceramica*, vol. 57, no. 342, pp. 244-253, 2011.
- [106] S. M. Haile, "Materials for fuel cells," *Materials Today*, vol. 6, no. 3, pp. 24-29, 2003.
- [107] K.-D. Kreuer, "Proton conductivity: materials and applications," *Chemistry of Materials*, vol. 8, no. 3, pp. 610-641, 1996.
- [108] A. Longo, F. Giannici, A. Balerna, C. Ingraio, F. Deganello, and A. Martorana, "Local environment of yttrium in Y-doped barium cerate compounds," *Chemistry of materials*, vol. 18, no. 24, pp. 5782-5788, 2006.
- [109] A. S. Kumar, R. Balaji, S. Jayakumar, and C. Pradeep, "Microwave assisted sintering of gadolinium doped barium cerate electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 182, pp. 520-525, 2016.
- [110] K. C. BORGES *et al.*, "SÍNTESE E ESTUDO DE DISPERSÕES COLOIDAIS DE CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNIO EM SISTEMA HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS PARA APLICAÇÃO EM FILMES."
- [111] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. John Wiley & sons New York, 2007.

- [112] Y. Shi *et al.*, "Simulation of electrochemical impedance spectra of solid oxide fuel cells using transient physical models," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 155, no. 3, pp. B270-B280, 2008.
- [113] Q.-A. Huang, R. Hui, B. Wang, and J. Zhang, "A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 28, pp. 8144-8164, 2007.
- [114] J. Bauerle, "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 30, no. 12, pp. 2657-2670, 1969.
- [115] D. D. Macdonald, "Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 8, pp. 1376-1388, 2006.
- [116] R. L. GROSSO, "Densificação e Condutividade Elétrica Da Zircônia-Escândia-Céria," IPEN, Programa de Pós-Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo,, 2012.
- [117] R. Wandekar, M. Ali, B. Wani, and S. Bharadwaj, "Physicochemical studies of NiO–GDC composites," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 99, no. 2-3, pp. 289-294, 2006.
- [118] R. O. Fuentes and R. T. Baker, "Structural, morphological and electrical properties of Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} prepared by a citrate complexation method," *Journal of Power Sources*, vol. 186, no. 2, pp. 268-277, 2009.
- [119] R. V. Mangalaraja *et al.*, "Electrical and thermal properties of 10mol% Gd³⁺ doped ceria electrolytes synthesized through citrate combustion technique," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 3, no. 3, pp. 137-143, 2009.
- [120] X. Zhu, Y. Cong, and W. Yang, "Oxygen permeability and structural stability of BaCe_{0.15}Fe_{0.05}O_{3-δ} membranes," *Journal of membrane science*, vol. 283, no. 1-2, pp. 38-44, 2006.
- [121] J.-H. Xu *et al.*, "Synthesis and electrical properties of BaCeO₃-based proton conductors by calcinations of metal-polyvinyl alcohol gel," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 551, pp. 333-337, 2013.
- [122] D. H. Prasad, J.-W. Son, B.-K. Kim, H.-W. Lee, and J.-H. Lee, "A significant enhancement in sintering activity of nanocrystalline Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} powder synthesized by a glycine-nitrate-process," *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 11, no. 2, pp. 176-183, 2010.
- [123] G. Godoi and D. J. S. S. I. De Souza, "Influence of sintering conditions on the electrical properties of 10% ZrO₂–10% Y₂O₃–CeO₂ (mol%)," vol. 180, no. 36-39, pp. 1587-1592, 2009.
- [124] B. C. J. S. s. i. Steele, "Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500° C," vol. 129, no. 1-4, pp. 95-110, 2000.
- [125] X. Guo, W. Sigle, and J. J. J. o. t. A. C. S. Maier, "Blocking grain boundaries in yttria-doped and undoped ceria ceramics of high purity," vol. 86, no. 1, pp. 77-87, 2003.

- [126] V. Esposito and E. J. J. o. t. A. C. S. Traversa, "Design of electroceramics for solid oxides fuel cell applications: playing with ceria," vol. 91, no. 4, pp. 1037-1051, 2008.