



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS (P<sup>2</sup>CEM)**

**P<sup>2</sup>CEM**

**JOÃO DOMINGOS COVELLO CARREGOSA**

**SÍNTESE E PROPRIEDADES DE  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  ( $x = 0; 0,1$  e  $0,2$ ) OBTIDOS PELO**  
**MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

Orientadora: Profa. Dra. Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

Fevereiro de 2017

São Cristóvão, SE

SÍNTESE E PROPRIEDADES DE  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  ( $x = 0; 0,1$  e  $0,2$ ) OBTIDOS PELO  
MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

João Domingos Covello Carregosa

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientadora: Profa. Dra. Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

Fevereiro de 2017

São Cristóvão, SE

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

C314s Carregosa, João Domingos Covello  
Síntese e propriedades de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  ( $x=0;0,1$  e  $0,2$ )  
obtidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas /  
João Domingos Covello Carregosa ; orientador Rosane Maria  
Pessoa Betânio Oliveira. – São Cristóvão, 2017.  
74 f. ; Il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de  
Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2017.

1. Engenharia de materiais. 2. Microondas. 3. Síntese. I.  
Oliveira, Rosane Maria Pessoa Betânio, orient. II. Título.

CDU: 620

“Síntese e propriedades de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  ( $x=0;0,1;0,2$ ) obtidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas”.

**João Domingos Covello Carregosa**

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Profa. Dra. Rosane Maria Pessoa Betâncio Oliveira



Profa. Dra. Ledjane Silva Barreto



Profa. Dra. Eliana Midori Sussuchi

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Fevereiro/2017

*Valeu a pena? Tudo vale a pena*

*Se a alma não é pequena.*

*Quem quer passar para além do Bojador*

*Tem que passar além da dor.*

*Deus ao mar o perigo e o abismo deu*

*Mas nele é que espelhou o céu.*

(Fernando Pessoa, em Mensagem).

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço a minha orientadora Profa. Dra. Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira pela confiança em mim depositada desde a graduação. Agradeço também pela disponibilidade, carinho e competência com que sempre me recebeu, pelos ensinamentos de conceitos fundamentais da engenharia de materiais e por sempre ter se colocado disposta a ajudar.*

*Ao Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo, da UFPB, pela disponibilidade e pela valiosa colaboração, sem a qual não seria possível um bom andamento deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.*

*A todos os professores do P<sup>2</sup>CEM, pelos conhecimentos transmitidos no decorrer do curso.*

*Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (P<sup>2</sup>CEM) pela infraestrutura.*

*A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.*

*Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro e por fomentar a pesquisa e inovação no Brasil.*

## RESUMO

### SÍNTESE E PROPRIEDADES DE $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ ( $x = 0; 0,1$ e $0,2$ ) OBTIDOS PELO MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

João Domingos Covello Carregosa

Orientadora: Profa. Dra. Rosane Maria Pessoa Betâncio Oliveira

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

*A solução sólida de  $CeO_2$  dopada com  $Gd^{3+}$  (CGO) é um promissor candidato para eletrólito de SOFCs (Solid Oxide Full Cells) operantes em temperaturas intermediárias e baixas. A redução da temperatura de trabalho destes dispositivos de conversão de energia é o grande desafio tecnológico para a sua comercialização. Nesse trabalho, pós nanocristalinos de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  com  $x=0; 0,1$  e  $0,2$  foram obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas em temperatura e tempos de síntese baixos (10 e 20 min à 120 °C). Os pós foram analisados por TG-DTA, MEV, DRX e dilatometria. Os resultados indicaram picos característicos da estrutura cúbica tipo fluorita, referente ao óxido de cério ( $CeO_2$ ), sem presença de picos secundários. Observou-se também que as amostras processadas em patamares de 10 e 20 minutos apresentaram comportamentos distintos frente aos teores de  $Gd^{3+}$  estudados. Além disso, foram realizados ensaios de imersão das cerâmicas sinterizadas, pelo método de Arquimedes. Os valores de densidade relativa ficaram acima de 92% para todas as formulações propostas.*

Palavras-chave: síntese, CGO, micro-ondas, caracterização.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ ( $x = 0; 0.1$ e $0.2$ ) OBTAINED BY MICROWAVE ASSISTED HYDROTHERMAL METHOD

João Domingos Covello Carregosa

Orientadora: Profa. Dra. Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

*The solid solution of  $Gd^{3+}$  doped  $CeO_2$  (GDC) is a promising candidate for electrolyte in SOFCs (Solid Oxide Full Cells) operating in intermediate and low temperatures. The reduction of the working temperature of these energy conversion devices is the great technological challenge to its marketing. In this work, nanocrystalline powders of  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  with  $x=0; 0.1$  e  $0.2$  were obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis at low temperature and times of synthesis (10 and 20 min at 120 °C). The powders were analyzed by TG-DTA, SEM, XRD and dilatometry. The results showed characteristic peaks of the cubic fluorite structure, referring to the cerium oxide ( $CeO_2$ ), without the presence of secondary peaks. We also observed that the samples synthesized at 10 and 20 minutes showed distinct behaviors in function of the concentrations of  $Gd^{3+}$ . In addition, immersion tests were performed for the sintered ceramics, by Archimedes method. The relative density values were above 92% for all the proposed formulations.*

*Keywords: synthesis, GDC, microwave, characterization.*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura fluorita do CeO <sub>2</sub> sem defeitos, à direita e, dopada à esquerda. Ce <sup>4+</sup> (esferas cinza), átomos de oxigênio (esferas vermelhas). À esquerda, dois átomos Ce <sup>4+</sup> são substituídos por íons trivalentes (esferas pretas) surgindo uma vacância de oxigênio entre eles (esfera amarela). Adaptado [30].	7
Figura 2 - Representação esquemática de uma unidade de SOFC [44]	13
Figura 3 - (a) aquecimento convencional; (b) aquecimento por micro-ondas; (c) gradientes de temperatura no aquecimento por micro-ondas e convencional [52].	28
Figura 4 - Representação dos mecanismos de aquecimento (a) polarização dipolar, b) condução iônica, envolvidos nos processos químicos induzidos pelas micro-ondas, descritas figurativamente em (c) [66].	17
Figura 5 – Interação das micro-ondas com diferentes materiais (a) condutor elétrico, b) isolante, c) com perdas dielétricas [52].	18
Figura 6 - Ilustração de mecanismos de precipitações coloidais: (a) modelo de La Mer, (b) modelo de Ocaña e (c) modelo de Sugimoto [71].	22
Figura 7 - Mecanismo de nucleação e recristalização coloidal [74].	23
Figura 8 - Representação esquemática do desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização. (a) Partículas soltas de pó; estágios: (b) inicial, (c) intermediário e (d) final [75].	25
Figura 9 - Detalhe das pastilhas compactadas.	32
Figura 10 - Difratogramas de raios X dos pós precursores.	36
Figura 11 - Micrografias MEV dos pós sintetizados de (a) CeO <sub>2</sub> - 10m e (b) CeO <sub>2</sub> - 20m.	38
Figura 12 - Micrografias MEV dos pós sintetizados de (a) 10CGO - 10m. e (b) 10CGO - 10m.	38
Figura 13 - Micrografias MEV dos pós sintetizados de (a) 20CGO - 10m e (b) 20CGO - 20m.	38

Figura 14 - Curva TG e DTG das formulações propostas.....	39
Figura 15 – Curvas de DTA das formulações propostas.....	40
Figura 16 - Difratoformas das amostras CeO <sub>2</sub> sintetizada pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, JCPDS no. 034-0394.....	41
Figura 17 - Difratoformas das amostras 10CGO sintetizada pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, JCPDS no. 01-075-0161. ....	41
Figura 18 - Difratoformas das amostras 20CGO sintetizada pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, JCPDS no. 01-075-0162. ....	42
Figura 19 – Ampliação dos difratogramas de raios x das amostras calcinadas a 700°C com 2 $\theta$ variando de 25 a 31 °, referente ao plano (111).....	43
Figura 20 – Curvas de retração linear dos corpos de prova compactados. ....	45
Figura 21 - Micrografias obtidas por MEV das amostras sinterizadas a 1200 °C por 4h, (a) CeO <sub>2</sub> - 10m e (b) CeO <sub>2</sub> - 20m .....	50
Figura 22 - Micrografias obtidas por MEV das amostras sinterizadas a 1500 °C por 4h, (a) 10CGO - 10m e (b) 10CGO - 10m .....	50
Figura 23 - Micrografias obtidas por MEV das amostras sinterizadas a 1500 °C por 4h, (a) 20CGO - 10m e (b) 20CGO - 20m .....	50
Figura 24 - Difratoformas de raios X das amostras sinterizadas .....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Legenda das formulações propostas .....	31
Tabela 2 - Tamanho médio de cristalito para as amostras sintetizadas via HMO.....	37
Tabela 3 - Parâmetros cristalográficos obtidos a partir das cartas indexadas JCPDS.	44
Tabela 4 - Dados coletados segundo adaptação da norma ASTM C373-88 .....	46
Tabela 5 - Resultados obtidos pelo método de Arquimedes.....	48

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	v
RESUMO .....	vi
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS .....	x
SUMÁRIO .....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
2.1. Objetivo Geral .....	5
2.2. Objetivos Específicos .....	5
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	6
3.1. Características do óxido de cério .....	6
3.2. Células a combustível.....	9
3.2.1. Componentes de uma SOFC.....	10
3.3. Propriedades microestruturais de eletrólitos sólidos .....	15
3.4. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas.....	16
3.5. Mecanismo de nucleação e crescimento coloidal.....	20
3.6. Sinterização dos pós cerâmicos.....	24
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
4.1. Síntese dos pós cerâmicos.....	26
5. METODOLOGIA .....	30
5.1. Síntese e processamento .....	30

5.2.	Análise térmica .....	31
5.3.	Caracterização microestrutural.....	32
5.4.	Análise morfológica superficial .....	33
5.5.	Ensaio de imersão .....	34
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
6.1.	Difração de raios X dos pós sintetizados via HMO .....	35
6.2.	Microscopia eletrônica de varredura dos pós sintetizados via HMO.....	37
6.3.	Análise térmica .....	39
6.4.	Difração de raios X dos pós calcinados .....	40
6.5.	Retração linear por dilatométrica .....	44
6.6.	Ensaio de imersão .....	45
6.7.	Microscopia eletrônica de varredura da superfície .....	49
6.8.	Difração de raios X das cerâmicas sinterizadas .....	51
7.	CONCLUSÕES.....	52
8.	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	54
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55
	ANEXO A .....	63

## 1. INTRODUÇÃO

Dióxido de cério ou céria ( $\text{CeO}_2$ ) é um importante óxido de terras raras, que tem múltiplas aplicações, tais como, eletrólito sólido para células a combustível de óxido sólido, bloqueador de radiação ultravioleta, catalisador, polimento químico e mecânico, e sensor de gás oxigênio. Apresenta-se em uma estrutura cúbica tipo fluorita em que cada átomo de cério é cercado por oito átomos de oxigênio em um arranjo cúbico de faces centradas. No presente trabalho, foram obtidos pós de céria dopada com gadolínio visando uma aplicação deste material como eletrólito sólido.

Em um cenário em que o crescimento da industrialização mundial requer a existência de sistemas de produção e distribuição de energia elétrica de alta confiabilidade e eficiência, as células a combustível; dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química da reação de combustíveis com oxidantes em eletricidade, vêm se destacando como uma das principais promessas tecnológicas de produção de energia limpa [1].

Projeta-se na literatura que, até 2050, a demanda de energia primária do mundo será no intervalo de 600-1000 EJ (exajoules), em comparação com cerca de 500 EJ, em 2008 [2]. Atualmente, a maioria da demanda energética é suprida por fontes de combustíveis fósseis. No entanto, devido ao problema de limitação das fontes convencionais e a necessidade global para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, há um interesse crescente para o desenvolvimento de tecnologias de energia renovável com impacto ambiental menos agressivo [3].

O crescente interesse pelas células a combustíveis, associado à busca por fontes alternativas e renováveis de geração de energia, é motivado pelo grande potencial de aplicação destes dispositivos na produção 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 [4].

Hidrogênio, etanol, metanol e combustíveis fósseis como o gás natural são exemplos de combustíveis que podem ser utilizados para alimentar estes dispositivos. O desenvolvimento desta tecnologia está relacionado com a ampla flexibilidade de aplicações, células a combustível podem ser utilizadas em transporte desde bicicletas até veículos espaciais, e podem ser usadas para gerar potência em dispositivos tão pequenos como um telefone celular quanto fornecer eletricidade para uma indústria de grande porte. Estas características as colocam em posição de destaque entre as tecnologias emergentes para geração sustentável de energia [1, 5, 6]. As células a combustível são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, temperatura de operação e espécie iônica transportada pelo eletrólito [7].

O crescente número de pesquisas voltadas a um tipo específico de célula a combustível, denominada célula a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês *Solid Oxide Fuel Cell*), ou simplesmente célula a combustível cerâmica é justificado pela elevada eficiência energética das células cerâmicas em comparação a outros sistemas de produção de energia, podendo chegar a 85%.

As elevadas temperaturas de operação das células cerâmicas, tipicamente entre 800 e 1000 °C, limitam a seleção de materiais e componentes. Durante muitos anos o material de eletrólito de referência nas células SOFC foi à zircônia estabilizada com ítria (YSZ, *yttria stabilized zirconia*) [8]. No entanto, esta alta temperatura de operação 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 [9-12]. Por outro lado, as altas temperaturas de operação conferem a estes dispositivos uma série de vantagens, tais como eliminação do uso de metais catalíticos preciosos, flexibilidade de combustível e possibilidade de reforma interna, reduzindo o custo associado com o uso de um sistema de reforma adicional. Como muitos processos responsáveis por perda

de potência são termicamente ativados, os materiais tradicionais requerem temperaturas acima de 800°C para assegurar níveis aceitáveis de desempenho eletroquímico para um bom funcionamento da célula a combustível. Este aspecto peculiar das células cerâmicas tem motivado incessantes esforços de pesquisa no sentido de se estudar e desenvolver materiais e processos que atendam as especificações para esta aplicação, sobretudo em temperaturas reduzidas de operação [1, 6, 13-22].

A diminuição na temperatura de operação da SOFC, para faixa de temperatura entre 500 e 800 °C 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 eletrólitos alternativos, sobretudo que apresentem condutividade iônica superior à da zircônia-ítria [10-12, 23].

Materiais cerâmicos a base de céria ( $\text{CeO}_2$ ) dopada com terras raras ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ , etc.), têm sido propostos como eletrólitos de células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária. Especialmente a céria dopada com gadolínia (CGO), apresentando uma condutividade iônica maior que a da YSZ sendo considerada uma forte candidata para aplicação como eletrólito em SOFCs [6].

Tradicionalmente, a síntese de óxidos metálicos é realizada via aquecimento por condução de uma fonte de calor externa (por exemplo, banho maria ou manta de aquecimento). Este é um método relativamente lento e ineficiente de transferência de energia para o sistema uma vez que depende de correntes de convecção e da condutividade térmica de vários materiais, e geralmente a temperatura do recipiente da reação é maior do que a temperatura da mistura de reação. Isto é particularmente verdadeiro se as reações são executadas sob condições de refluxo, segundo o qual a temperatura do fluido banho é normalmente mantida entre 10 a 30 °C acima do ponto de ebulição da mistura de reação para assegurar um refluxo eficiente. Além disso, um

gradiente de temperatura pode se desenvolver dentro da amostra e um superaquecimento local pode levar a decomposição do produto, substrato ou reagente [24]. Os gradientes de temperatura presentes durante o aquecimento volumétrico podem levar a temperaturas severamente heterogêneas, que, com altas taxas de aquecimento podem causar propriedades não uniformes dos produtos sintetizados. Acoplando o método hidrotermal com irradiação de micro-ondas para a síntese de óxidos metálicos, duas vantagens principais podem ser facilmente alcançadas: (i) síntese extremamente rápida, (ii) aquecimento muito rápido até a temperatura desejada [27].

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Avaliar as propriedades microestruturais e térmicas da céria dopada com gadolínio obtidas via síntese hidrotermal assistida por micro-ondas visando uma aplicação como eletrólito sólido de células a combustível.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Obter pós de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  com  $x=0$ ; 0,1 e 0,2 via síntese hidrotermal assistida por micro-ondas
- Avaliar a influência do tempo de síntese nas propriedades dos pós obtidos
- Avaliar o efeito dopante do íon gadolínio nas propriedades microestruturais e térmicas da céria.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. Características do óxido de cério

O óxido de cério é encontrado no mineral monazita, bastineasita e xenotima. O cério é o elemento químico mais abundante entre os elementos classificados como terras raras (lantanídeos mais o escândio e o ítrio). A configuração eletrônica do Ce é  $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$ . Apresenta dois estados de oxidação, +3 e +4. No óxido de cério, o cério apresenta predominantemente valência +4 enquanto em seu sesquióxido,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , a valência predominante do cério é +3. O dióxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), também chamado de céria possui uma estrutura cúbica tipo fluorita e pode ser obtido a partir de sais precursores por calcinação em ar ou meio oxidante [5].

Uma das propriedades mais importantes do  $\text{CeO}_2$  é sua capacidade de armazenar oxigênio que está fortemente relacionada à sua facilidade em mudar seu estado de oxidação, além de fornecer oxigênio de sua própria rede para reações de oxidação. Mesmo após a perda de grandes quantidades de oxigênio de sua estrutura, com subsequente formação de vacâncias de oxigênio, o óxido de cério mantém sua estrutura de fluorita, sendo reoxidado sob atmosfera oxidante [25]. As aplicações do  $\text{CeO}_2$  residem em sua capacidade de armazenar e liberar oxigênio. Essa habilidade lhe permite sofrer ciclos redox rápidos e repetitivos e está intimamente relacionada a facilidade de criação, regeneração e difusão de vacâncias de oxigênio, sobretudo na superfície deste óxido [26].

A céria 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 [16]. Estes eletrólitos à base de céria vêm se tornando uma alternativa bastante atraente para substituição dos eletrólitos à base de zircônia [4].

Dentre os compostos de  $\text{Ce}^{4+}$ , o dióxido de cério também chamado de óxido de cério (IV) é o mais estável em virtude de sua estrutura cúbica do tipo fluorita (grupo

espacial  $Fm\bar{3}m$ ). Suas aplicações são determinadas pela sua estabilidade oxidativa e sua interconversão do  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+}$ . Tal estrutura confere a este óxido uma estabilidade maior que o sesquióxido,  $Ce_2O_3$ , com cério trivalente (estrutura hexagonal) [27]. A redução do óxido de cério (IV) pode ocorrer através de defeitos promovidos na rede por vacâncias de oxigênio. A presença dessas vacâncias, no óxido de cério (IV), são eletrostaticamente compensadas pela existência de sítios de Ce (III), que promovem ao óxido, nova estequiometria e perda da coordenação completa, sendo melhor descrito como  $CeO_{2-x}$ . [28].

A estrutura cristalina da céria pura é a fluorita (Figura 1), sendo ela bastante susceptível a um elevado grau de desordem atômica recorrente de processos de dopagem e redução ou oxidação [38]. Os defeitos necessários para a condução dos íons, ou seja, as vacâncias de oxigênio são introduzidas na rede do  $CeO_2$  por meio da dopagem com íons metálicos de valência menor [4, 29].

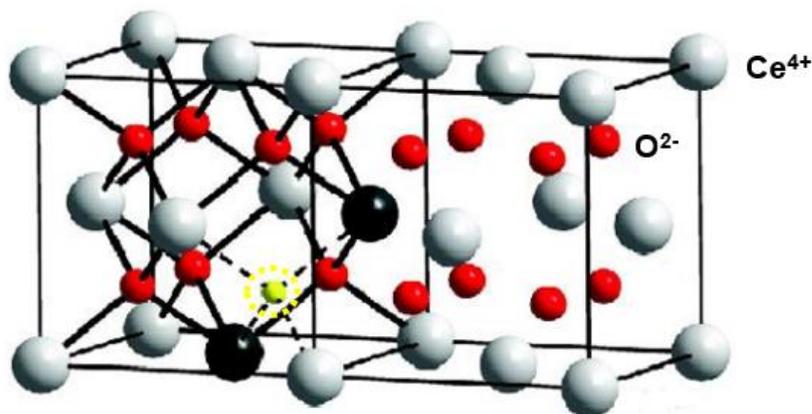
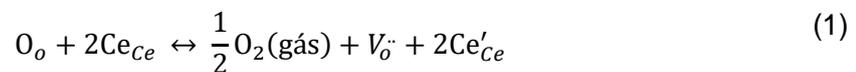


Figura 1 - Estrutura fluorita do  $CeO_2$  sem defeitos, à direita e, dopada à esquerda.  $Ce^{4+}$  (esferas cinza), átomos de oxigênio (esferas vermelhas). À esquerda, dois átomos  $Ce^{4+}$  são substituídos por íons trivalentes (esferas pretas) surgindo uma vacância de oxigênio entre eles (esfera amarela). Adaptado [30].

O dopante usado na céria deve ser escolhido de modo que o seu raio iônico (o valor ideal é próximo a  $1,04 \text{ \AA}$ ) [31] cause a menor modificação nos parâmetros de rede, para que ocorra uma maximização da condutividade elétrica do eletrólito. Os que

proporcionam maiores valores de condutividade iônica são os íons samário ( $\text{Sm}^{3+}$ , raio iônico de 1,079 Å) e gadolínio ( $\text{Gd}^{3+}$ , raio iônico de 1,053 Å), pois seus raios iônicos não provocam nem expansão e nem contração dos parâmetros de rede da céria [32, 33]. No entanto, 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 [55]. A literatura relata que para o aumento da condutividade iônica ser máxima, apesar do limite de solubilidade ser em torno de 40%, o teor de dopante não deve ultrapassar 20% mol, já que pode ocorrer a formação de uma segunda fase [13, 59, 60].

Quando  $\text{CeO}_2$  é reduzido para  $\text{CeO}_{2-x}$  são criados defeitos na forma de  $\text{Ce}^{3+}$  que na notação Kröger-Vink é descrito como  $\text{Ce}'_{\text{ce}}$  isto é, tem uma carga efetiva negativa comparado com um íon normal da rede. O processo de redução é descrito pela equação abaixo:



O defeito  $\text{Ce}'_{\text{ce}}$ , que é um elétron preso à uma posição da rede, mais a distorção local da rede é denominado pequeno polaron [34]. O movimento do pequeno polaron na rede é termicamente ativado e é o responsável pela condução eletrônica do  $\text{CeO}_{2-x}$  conhecido como mecanismo hopping. Vacâncias de oxigênio  $\text{V}_o''$  podem ser introduzidas na rede do  $\text{CeO}_2$  através de dopagem com íons metálicos de valência menor que a do  $\text{Ce}^{4+}$ , como, por exemplo,  $\text{Gd}^{3+}$  e neste caso  $\text{CeO}_2$  passa a ser condutor de íons oxigênio. A dopagem resulta na introdução de defeitos,  $\text{Gd}'_{\text{ce}}$  e  $\text{V}_o''$ , na rede cristalina que podem ser descritos pela equação abaixo:



### 3.2. Células a combustível

Células a combustível são dispositivos que convertem a energia de uma reação química envolvendo um combustível e um oxidante em eletricidade e calor, por combinação eletroquímica destes reagentes [13, 35]. Dentre os vários tipos de células existentes, a célula a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês *Solid Oxide Fuel Cell*) tem despertado especial interesse, devido a sua alta flexibilidade de combustíveis (hidrogênio, gás natural ou combustíveis renováveis como o etanol), uso de materiais não nobres, resistência a contaminantes, alta eficiência e possibilidade de projeto em ampla faixa de potência. Como dispositivos de alta temperatura, operando entre 500 a 1000 °C, as SOFCs possibilitam alta taxa de reações eletroquímicas, sem a utilização de catalisadores como metais nobres [36, 37].

Historicamente, o trabalho experimental de dois cientistas suíços, Baur e Pries [38], 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.

Devido à sua alta eficiência de conversão e a capacidade de operar com vários combustíveis (hidrogênio, gás natural, biocombustíveis, monóxido de carbono, etc.), SOFC é considerada como uma das mais promissoras células a combustível em comparação com outras células a combustível. Nos últimos cinco anos, um crescimento significativo é observado na indústria de célula de combustível (de US \$ 1,3 bilhões em 2013 para US \$ 2,2 bilhões em 2014), principalmente devido aos investimentos públicos e privados, juntamente com o apoio das políticas de governo em diferentes países. É previsto que a participação no mercado (*marketing share*) até o ano de 2050 será igual para as tecnologias de geração de energia baseadas em células a combustível, em comparação a outras tecnologias, e em 2100 vão assumir a maioria do mercado subindo para cerca de 70%, enquanto as outras tecnologias irão diminuir para 30% de participação no mercado [2].

### 3.2.1. Componentes de uma SOFC

Uma célula unitária de uma SOFC é formada por três elementos básicos: dois eletrodos, ânodo e cátodo, e um eletrólito condutor de íons [39]. De acordo com Moçoteguy *et al.* [8] seus materiais devem atender a uma série de critérios:

- Estabilidade química e microestrutural na atmosfera e temperatura prevalente na célula em suas condições de funcionamento;
- Estabilidade térmica na temperatura de operação;
- Compatibilidade química e mecânica entre materiais.

Os eletrodos devem, além disso, apresentar as seguintes características:

- Alta atividade eletrocatalítica;
- Condutividade iônica alto suficiente, para permitir a extensão geométrica da zona de reação em todo o volume do eletrodo;
- Maior condutividade elétrica possível, para aumentar a quantidade de elétrons trocados nas reações eletroquímicas;
- Alta porosidade, para promover o transporte de matéria em fase gasosa, mantendo uma suficiente percolação elétrica.

O eletrólito denso é posicionado entre dois eletrodos porosos [40] e este “sanduíche”, anodo/eletrólito/cátodo, 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 cátodo onde se reduz utilizando os elétrons do circuito externo [17]. O eletrólito é o componente responsável pela condução dos íons de um eletrodo a outro, gerando um fluxo de íons que deve ser equivalente ao fluxo de elétrons através do circuito externo. Este fluxo de elétrons pelo circuito externo gera uma corrente que, conseqüentemente, produz eletricidade [17, 39]. A condução

eletrônica através do eletrólito deve ser insignificante para evitar altas perdas de tensão, perdas de oxigênio e a possibilidade de curto-circuito.

Apesar do funcionamento prático de um sistema de células a combustível, o sistema necessita de outros subsistemas para que as aplicações sejam postas em funcionamento. O arranjo desses subsistemas dependerá do tipo de célula e da aplicação, porém de modo geral são: preparação do combustível, alimentação de ar (fonte de gás oxidante), gestão térmica da célula, gestão de água e equipamentos para armazenar energia elétrica [23].

Muitas derivações de células a combustível são encontradas e geralmente sua classificação se dá pelas características dos eletrólitos. Os diferentes tipos de células têm como finalidade suprir alguns problemas encontrados no funcionamento das mesmas, como por exemplo, a temperatura de operação, as baixas taxas de reação, etc [1].

- i) célula a combustível de ácido fosfórico, operacional a 180 °C;
- ii) célula a combustível de membrana trocadora de prótons, ou célula a combustível de eletrólito de membrana polimérica, operacional na faixa de temperatura 60-80 °C;
- iii) célula a combustível de eletrólito alcalino, operacional a temperaturas relativamente baixas (80 °C).
- iv) célula a combustível de carbonato fundido, operacional na temperatura relativamente alta de 650 °C; e
- v) célula a combustível de óxido sólido (SOFC), operacional com praticamente qualquer combustível por causa da alta temperatura de operação (inicialmente 1000 °C e, mais recentemente 500 - 800 °C).

O eletrólito sólido é uma densa camada de cerâmica que conduz íons superóxido ( $O^{2-}$ ) e contribui significativamente para a resistividade global da SOFC [41]. As altas temperaturas operacionais permitem alta cinética de transporte de íon superóxido. Os

materiais mais comuns de eletrólito sólido são à base de zircônia. Os dopantes mais comuns são  $Y_2O_3$  (8 mol.%), CaO, MgO e  $Sc_2O_3$ . Entre os materiais baseados em zircônia, a condutividade mais alta é obtida com escândio [42]. No entanto, por razões de estabilidade química e estrutural, o material mais comumente utilizado como eletrólito sólido é a zircônia estabilizada com ítria (3 – 10 mol % ítria), com condutividade variando entre 0,1 e 0,18 S/cm a 1000 °C e entre 0,03 e 0,05 S/cm a 800 °C.

As SOFCs apresentam duas variações em função de sua temperatura de operação: a Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Alta: HT-SOFC (*High Temperature Solid Oxide Fuel Cell*) que opera entre 800 e 1000 °C, e a Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária: IT-SOFC (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*: IT-SOFC) que opera entre 500 e 800 °C. Esta classificação se deve principalmente às propriedades (físicas, químicas, térmicas, elétricas) e à microestrutura dos componentes constituintes da célula [9].

Por apresentar todos os seus componentes em estado sólido, a SOFC permite utilizar processos de fabricação em camadas finas e compactas, com configurações flexíveis, aumentando desta forma o seu desempenho. O estado sólido dos componentes da SOFC significa, em princípio, que não há restrições com relação à configuração da célula, ou seja, existe a possibilidade de configurar a célula de acordo com o projeto da instalação [4, 17, 43].

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 [9], conforme a Figura 2.

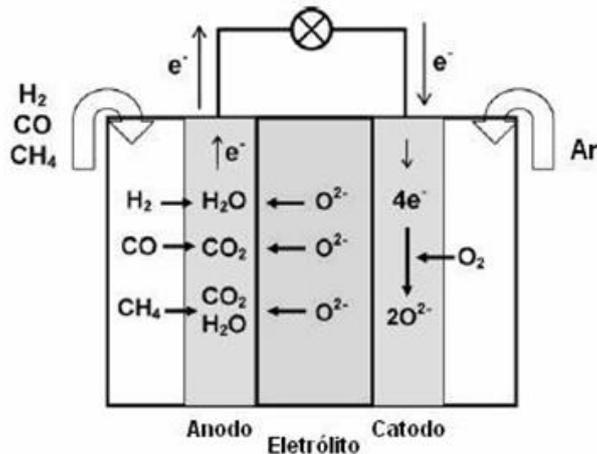
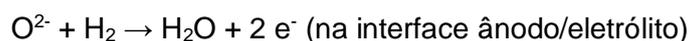
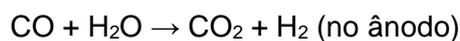


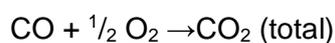
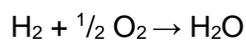
Figura 2 - Representação esquemática de uma unidade de SOFC [44].

Além desses componentes, os sistemas de células a combustíveis ainda são formados por materiais interconectores e selantes. Os interconectores têm como função manter um contato elétrico entre células unitárias que são empilhadas a fim de se obter potências elevadas, ou seja, os interconectores transferem os elétrons entre as células unitárias, fazem a separação entre oxidante e combustível e dão estabilidade mecânica à célula. Como há grande fluxo de gases combustível e oxidante, é necessário que se tenha uma selagem estanque nas extremidades de cada célula unitária, entre o empilhamento e os distribuidores de gases. Portanto, a função dos selantes é vedar as células unitárias, impedindo a mistura do comburente com o combustível, além de conectar os interconectores à célula [45].

As reações envolvidas na conversão eletroquímica de energia para a célula tipo SOFC são estão descritas abaixo [9]:



-----



A eficiência da célula a combustível não é limitada pelo ciclo de Carnot, ou seja, ao contrário das máquinas térmicas, a eficiência teórica de uma célula a combustível aumenta com a diminuição da temperatura. Células de combustível, emitem muito menos gases poluentes. Enquanto que, outras tecnologias convencionais, como energia térmica, as plantas geralmente fazem uso do método de combustão resultando em emissões de enormes quantidades de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ . O uso de combustível gasoso e a ocorrência do processo de oxidação completa na operação das SOFCs ajuda a superar o problema da emissão de particulados e hidrocarbonetos não queimados. Além disso, o  $\text{CO}_2$  concentrado produzido no ânodo também pode ser usado para aplicações planejadas, como por exemplo o aprimoramento de métodos avançados de recuperação de petróleo [2].

A eficiência eletroquímica de uma célula a combustível é definida como a quantidade de energia elétrica produzida por mol de combustível para que ocorra um aumento de entalpia [37]. Abaixar a temperatura de operação da célula a combustível pode ajudar, oferecendo uma maior escolha de materiais para os componentes do sistema, reduzindo o tempo de start-up, melhorando a compatibilidade de materiais e a confiabilidade de longo prazo em termos de força e robustez [46].

Nesse sentido, o desenvolvimento de SOFCs que operem a baixas temperaturas pode ser útil devido ao baixo custo do sistema, maior confiabilidade e rapidez no funcionamento, o que pode efetivamente contribuir para comercialização desta tecnologia em várias aplicações, incluindo automóveis. No entanto, se a temperatura de funcionamento da SOFC é reduzida, a geração de energia pode diminuir devido ao aumento da resistência do eletrólito, e a polarização anódica e catódica [47].

### 3.3. Propriedades microestruturais de eletrólitos sólidos

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 [6].

As impurezas são adicionadas intencionalmente para auxiliar a sinterização, porém tendem a segregar e formar uma segunda fase (mais resistiva) nos contornos de grão e nas superfícies externas durante a sinterização e tratamentos térmicos subsequentes [48]. Este problema pode ser resolvido com a redução do tamanho médio dos grãos, aumentando assim a área de contorno de grão, o que promoveria a diluição das impurezas através da redução da concentração das mesmas na área de contorno, facilitando o fluxo das vacâncias de oxigênio [6].

A resistência elétrica total de cerâmicas é dada pela soma das resistências dos grãos e dos contornos de grãos. O contorno de grão de eletrólitos sólidos cerâmicos é naturalmente resistivo. Do ponto de vista elétrico, o contorno de grão é formado pela interface entre os grãos, chamado contorno cristalográfico, e por uma região entre o interior do grão e o contorno cristalográfico, chamada camada de carga espacial. Esta camada possui baixa concentração de vacâncias de oxigênio em comparação ao interior do grão, resultando em contorno de grão mais resistivo que o grão [49]. 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 especiais estão completamente formadas, surgem defeitos associados que combinam a vacância de oxigênio com os cátions dopantes, aumentando a resistência intergranular [6]. Para reduzir o desenvolvimento destas regiões é importante reduzir a temperatura

e o tempo de sinterização, já que a formação da camada de cargas especiais ocorre durante o processo de sinterização dos eletrólitos.

### **3.4. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas**

Radiação de micro-ondas é uma radiação eletromagnética na faixa de frequência 0,3 – 300 GHz (comprimentos de onda de 1 mm a 1 m). Dessa forma, a região de micro-ondas do espectro eletromagnético situa-se entre o infravermelho e frequências de rádio. O principal uso das micro-ondas consiste na transmissão de informações ou transmissão de energia [50]. Outra aplicação para as micro-ondas, aquecimento, foi descoberta em 1946 por Spencer na Raytheon Corp [51]. Por acordo internacional, todos os fornos de micro-ondas domésticos e reatores de micro-ondas comercial para síntese química operam em uma frequência de 2,45 GHz (com uma potência máxima de saída de 1 kW), a fim de evitar interferência com telecomunicações, redes sem fio e frequências de telefone celular. Nessa frequência, as oscilações ocorrem  $4,9 \cdot 10^9$  vezes por segundo. Conseqüentemente, as moléculas submetidas a esta radiação eletromagnética são extremamente agitadas quando as mesmas se alinham e se desalinham com o campo oscilante, criando um intenso calor interno capaz de aumentar a temperatura tão rapidamente quanto 10 °C por segundo [50].

Na presença das micro-ondas nessa frequência, moléculas polares ou íons em um solvente ou em um sólido tendem a se orientar ou se movimentar de acordo com o campo eletromagnético da radiação, o que leva ao aquecimento de qualquer material contendo esse tipo de espécies (Figura 3). Na região de irradiação de micro-ondas, à frequência da radiação aplicada é baixa, mas suficiente para que os dipolos tenham tempo para responder à corrente elétrica alternada e, portanto, a rotação. No entanto, a frequência não é alta o suficiente para a rotação acompanhar o campo, o que provoca

a perda de energia do dipolo por fricção e colisão molecular, dando origem ao aquecimento dielétrico [52].

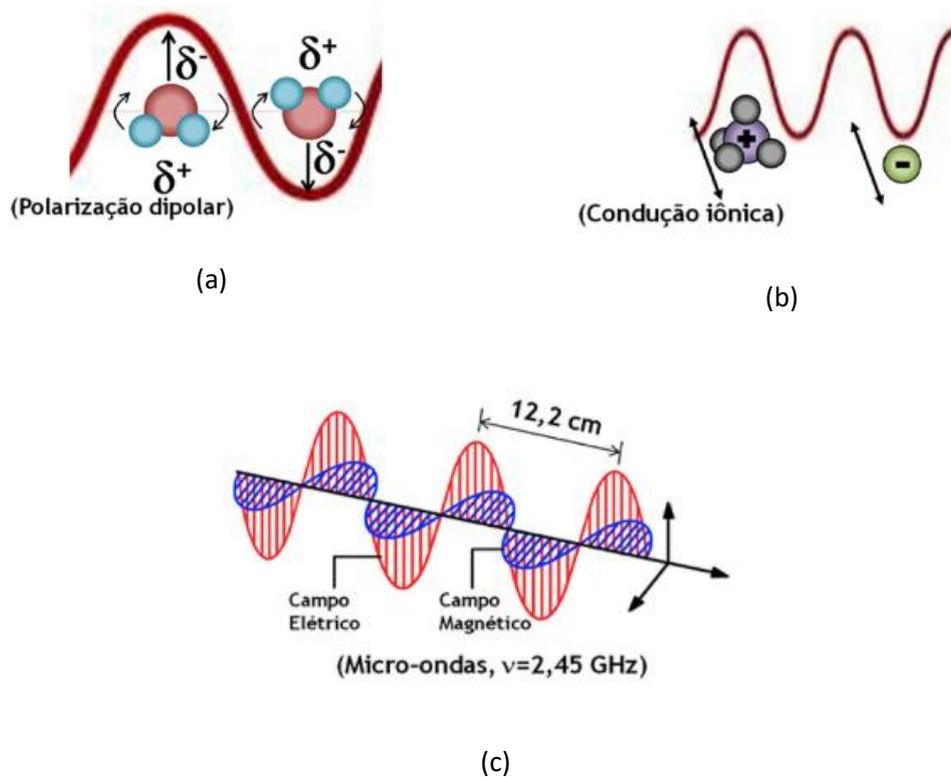


Figura 3 - Representação dos mecanismos de aquecimento (a) polarização dipolar, b) condução iônica, envolvidos nos processos químicos induzidos pelas micro-ondas, descritas figurativamente em (c) [53].

O aquecimento por micro-ondas baseia-se na capacidade de determinados materiais em absorver e transformar a energia eletromagnética em calor (Figura 4). São basicamente três categorias de materiais, no que diz respeito a sua interação com micro-ondas. (a) refletores de micro-ondas (metais); o material não é efetivamente aquecido por micro-ondas. (b) transmissores de micro-ondas, que são transparentes às micro-ondas; as micro-ondas podem penetrar através do material sem absorção, perdas ou geração de calor, Teflon e quartzo fundido são dois exemplos, por isso são empregados em recipientes para realização de síntese e reações químicas em reatores de micro-ondas. (c) absorvedores de micro-ondas, que constituem a classe mais

importante dos materiais para a síntese de micro-ondas; Absorvem a energia do campo das micro-ondas e ficam aquecidos muito rapidamente [54] e [55].

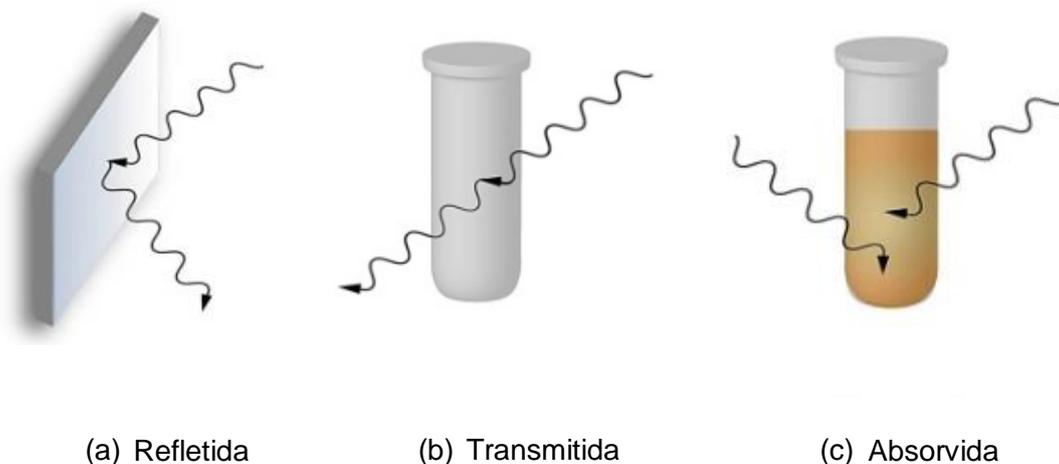


Figura 4 – Interação das micro-ondas com diferentes materiais (a) condutor elétrico, b) isolante, c) com perdas dielétricas [55].

Todos os fornos de micro-ondas funcionam sobre o mesmo princípio; fornecem energia diretamente às moléculas, diferentemente de outros métodos de aquecimento, como os banhos de óleo, que se baseiam na propagação, convecção e condução da energia em forma de calor. Em um meio de reação, no caso de solventes polares, as moléculas tendem a se orientar com o campo alternante, de modo que se gera calor devido à rotação, fricção e colisão entre as moléculas, o que corresponde ao chamado mecanismo aquecimento por polarização dipolar. No caso de íons, a flutuação do campo elétrico faz com que as espécies carregadas se movam em solução, mudando constantemente de direção, o que resulta em um aumento local de temperatura devido a fricção e colisões. Esse efeito é chamado de aquecimento por mecanismo de condução iônica, e também é observado em amostras semicondutoras e condutoras, em que os elétrons constituintes formam uma corrente elétrica que dissipa energia na forma de calor devido à resistência elétrica intrínseca do material [56].

Com tais características de aquecimento, as micro-ondas são capazes de aumentar a taxa de colisões efetivas (levando a uma nucleação mais rápida e homogênea), além de aumentar a cristalinidade dos materiais graças às altas temperaturas e pressões atingidas. Em outras palavras, a irradiação por micro-ondas leva a um aquecimento rápido, uniforme e energeticamente eficiente do sistema, o que torna o método absolutamente vantajoso para o preparo de diferentes materiais, tendo sido adaptada para a síntese de vários tipos de nanopartículas [53].

Devido às propriedades de aquecimento interno e volumétrico, gradientes térmicos durante o processamento com micro-ondas são evitados e, proporcionando aquecimento uniforme no material. Sendo assim, o uso de micro-ondas tem sido aplicado com sucesso para a preparação de uma variedade de materiais inorgânicos manométricos e pós nanocristalinos. Por 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 [18, 57-59]. Os materiais sintetizados por esse método são bem cristalinos e facilmente dispersos em meio aquoso.

O "coração" do forno de micro-ondas é uma válvula (magnetron) que gera as ondas eletromagnéticas. Ela consiste de um dispositivo sob vácuo, que converte energia elétrica em micro-ondas. Uma diferença de potencial constante é aplicada entre o ânodo (que é um cilindro circular oco) e o cátodo. Os elétrons são acelerados do cátodo para o ânodo, mas a presença de um forte campo magnético (produzido por um eletro-ímã colocado entre os dois pólos) faz com que os elétrons descrevam uma trajetória curva e sigam um caminho em espiral, produzindo radiofrequência. Posteriormente, por um mecanismo mais complexo, ocorrerá a emissão de ondas eletromagnéticas por uma antena colocada diretamente sobre o ânodo. As ondas produzidas serão guiadas por um guia de onda até a cavidade contendo o material a ser aquecido [60].

### 3.5. Mecanismo de nucleação e crescimento coloidal

Durante a síntese coloidal de nanopartículas, há dois processos, que ocorrem de maneira praticamente simultânea, a serem considerados: a nucleação (formação de numerosos cristalitos iniciais, em equilíbrio instável com o líquido parental) e o crescimento das partículas. A primeira teoria a tratar da influência de tais processos na obtenção de suspensões coloidais é o modelo de La Mer [61] originalmente desenvolvido para suspensões aquosas de enxofre coloidal. Atualmente, sabe-se que tal modelo é muito particular a esses sistemas e não se aplica diretamente à maioria dos coloides. Contudo, por sua ideia central de separação temporal entre nucleação e crescimento, o modelo serve de base para a elaboração de outros modelos bem como para o desenvolvimento de várias metodologias para a obtenção de coloides monodispersos [62].

Para um sólido de fórmula  $A_xB_y$ , o produto de solubilidade (PS) das espécies iônicas em um determinado solvente pode ser escrito como:

$$PS = (\rho_A C_A)^x (\rho_B C_B)^y \quad (3)$$

Em que  $\rho$  e  $C$  representam os coeficientes de atividade e as concentrações molares, respectivamente, das espécies envolvidas na precipitação. Se o sólido  $A_xB_y$  encontra-se em equilíbrio termodinâmico com sua solução parental, tem-se que:



Sendo que seu produto de solubilidade assume um valor constante ( $K_{PS}$ ) dado por:

$$K_{PS} = (a_A)^x (a_B)^y = (\rho_A^x \rho_B^y) (x^x y^y) S^{(x+y)} \quad (5)$$

Em que  $a_A$  e  $a_B$  são as atividades iônicas no equilíbrio termodinâmico,  $S$  é a solubilidade molar do sólido e  $x$  e  $y$  são os coeficientes estequiométricos. O grau de supersaturação ( $GS$ ) pode ser definido como a razão entre o produto de solubilidade nas condições de saturação (nas quais as atividades são representadas por  $a'$ ) e o valor do  $K_{PS}$  de equilíbrio termodinâmico. Essa equação também pode ser expressa como a razão entre a concentração do soluto na saturação ( $C_{SAT}$ ) e sua concentração de equilíbrio ( $S$ ). O grau de supersaturação pode ser considerado, portanto, como a força motriz do processo de precipitação, sendo que, quanto maior o valor da diferença  $C_{SAT} - S$ , mais favorável será a formação do sólido.

$$GS = \frac{(a'_A)^x (a'_B)^y}{K_{PS}} \approx \frac{C_{SAT}}{S} \quad (6)$$

O processo de precipitação segundo o modelo de La Mer, é ilustrado na Figura 5 com suas três etapas características: uma pré-nucleação, a nucleação e o crescimento. Inicialmente, partindo-se de uma solução insaturada em espécies precursoras do sólido, a concentração do soluto é inferior à concentração de supersaturação crítica, de modo que não se observa a formação de qualquer precipitado. A aplicação de uma ativação apropriada ou uma etapa de geração dos agentes precipitantes leva ao aumento da concentração das espécies precursoras em valores acima da solubilidade de equilíbrio ( $S$ ). Ao se atingir uma concentração de supersaturação mínima ( $C_{min}$ ), a fase de nucleação se inicia de maneira espontânea com a formação de pequenas partículas iniciais (nucleação homogênea). A dimensão ( $R$ ) dos núcleos formados nesse processo define o destino tomado por essas espécies.

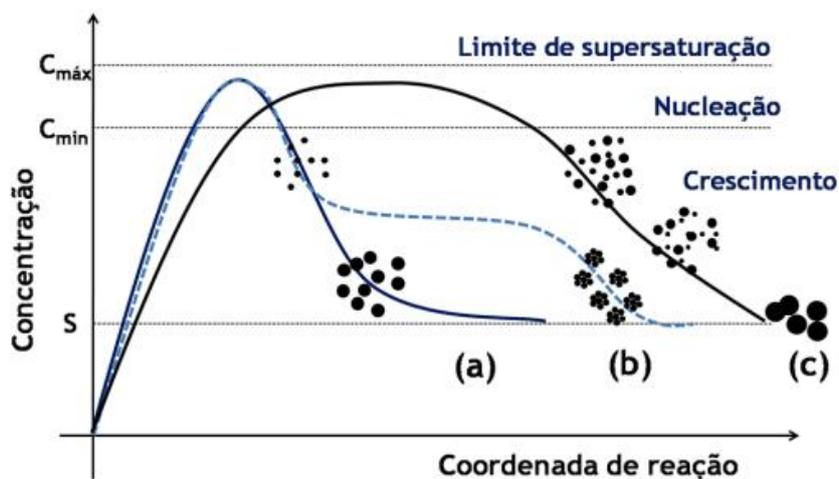


Figura 5 - Ilustração de mecanismos de precipitações coloidais: (a) modelo de La Mer, (b) modelo de Ocaña e (c) modelo de Sugimoto [62].

Os núcleos que possuïrem um tamanho abaixo de um raio crítico de equilíbrio ( $R^*$ ) tendem a ser altamente instáveis e, dessa forma, são mais propensos a se redissolverem na solução. Já os núcleos com  $R > R^*$  têm vida suficientemente longa para se submeterem à etapa de crescimento. O raio crítico de equilíbrio será tão menor quanto maior for o grau de supersaturação, ilustrando uma maior facilidade de nucleação para soluções de alto grau de supersaturação. Por outro lado, o valor de  $R^*$  é diretamente proporcional à tensão interfacial sólido-líquido (entre o núcleo e a solução) e ao volume iônico do soluto; assim, o raio crítico de equilíbrio é um reflexo direto da energia livre de ativação para a formação do núcleo [63, 64].

Desta forma, se a velocidade de nucleação for maior que a velocidade de geração das espécies precursoras, haverá uma queda rápida na concentração dos precursores abaixo de  $C_{min}$ , cessando, assim, a nucleação. Nessas condições, a rápida etapa de nucleação é, então, seguida por uma etapa de crescimento uniforme das partículas formadas. Tal etapa de crescimento é controlada pela difusão do soluto precursor em direção às partículas, podendo também ser controlada pela velocidade de geração dos precursores de modo a não se atingir novamente o valor de  $C_{min}$ . Nesse sentido, parâmetros como taxas de adição e de agitação afetam diretamente as

condições de supersaturação e, portanto, de nucleação ou crescimento de partículas. Por fim, a etapa de crescimento tende a prosseguir até que a concentração do soluto atinja o valor da solubilidade de equilíbrio termodinâmico [62].

Em um ambiente de hidrotermalização (Figura 6) sob altas temperaturas e pressões de vapor, as partículas são formadas pelo processo de nucleação e crescimento dos cristais, e com o passar do tempo crescem até tal ponto chamado de tamanho crítico, partículas com alta energia e alta área superficial [65-68]. Tais condições podem conduzir a processos de dissolução e recristalização de materiais que são relativamente insolúveis em condições normais, permitindo o controle das etapas de nucleação, crescimento e aumento de cristalinidade para que as características dos sólidos de interesse sejam modeladas [62].

Nos processos hidrotérmicos utilizam-se soluções precursoras de cátions metálicos, que posteriormente formarão precipitados quando em contato com agentes precipitantes. Na maioria dos procedimentos que visam à produção de micro e nanopartículas, para haver condições adequadas de precipitação, é necessário que a concentração dos reagentes seja mantida relativamente alta, de modo a garantir uma rápida precipitação, o que impede o crescimento das partículas sólidas [53, 65, 69].



Figura 6 - Mecanismo de nucleação e recristalização coloidal [65].

Com base no que foi exposto, pode-se afirmar que o método hidrotérmico assistido por microondas é um método de síntese eficiente na preparação de óxidos

nanométricos constituídos por  $\text{CeO}_2$ , com alta área superficial. A possibilidade de obtenção de óxidos metálicos com dimensão nanométrica, por meio do método de síntese supracitado, que envolve baixo consumo de energia (baixas temperaturas) e pouco tempo de síntese, torna este método muito interessante e promissor [70].

### **3.6. Sinterização dos pós cerâmicos**

A sinterização pode ser descrita como um processo nos quais particulados cristalinos ou não, na forma de compactados, são tratados termicamente em uma temperatura usualmente acima da metade da temperatura de fusão, envolvendo alteração da microestrutura, por meio de um ou mais mecanismos de transporte de massa, produzindo um único sólido homogêneo.

A sinterização é uma das etapas mais importantes no processamento de materiais cerâmicos e metálicos por metalurgia do pó. No caso de materiais cerâmicos, é nesta etapa do processamento que as partículas já conformadas adquirem resistência mecânica e quase todas as suas propriedades finais. A sinterização é um processo termodinâmico no qual um sistema de partículas vem adquirir uma estrutura sólida, através da redução na área superficial específica levando o sistema, na maioria das vezes, à retração e conseqüentemente à densificação [71].

O processo de sinterização pode ser dividido teoricamente em três estágios, embora inexista, na prática, uma distinção clara entre esses estágios [71]. A Figura 7 ilustra as etapas de desenvolvimento microestrutural durante o processo de sinterização por reação em estado sólido.

- Estágio inicial: rearranjo das partículas do pó e formação de uma ligação forte ou “pescoço” nos pontos de contato entre as partículas (Figura 7.a). A densidade relativa aumenta até cerca de 5%.

- Estágio intermediário: o tamanho dos pontos de contato aumenta, a porosidade diminui de modo substancial e as partículas se aproximam levando à retração do material (Figura 7.c). Os contornos de grão (e os grãos) são formados e crescem lentamente; a densidade relativa pode chegar a aproximadamente 92%. O estágio termina quando os poros estão isolados;
- Estágio final: a porosidade residual poderá ser eliminada gradativamente, mas a migração dos contornos de grão aprisiona os poros em seu interior e estes se fecham e arredondam tornando mais difícil sua eliminação (Figura 7.d). Este último estágio é caracterizado principalmente pelo crescimento dos grãos.

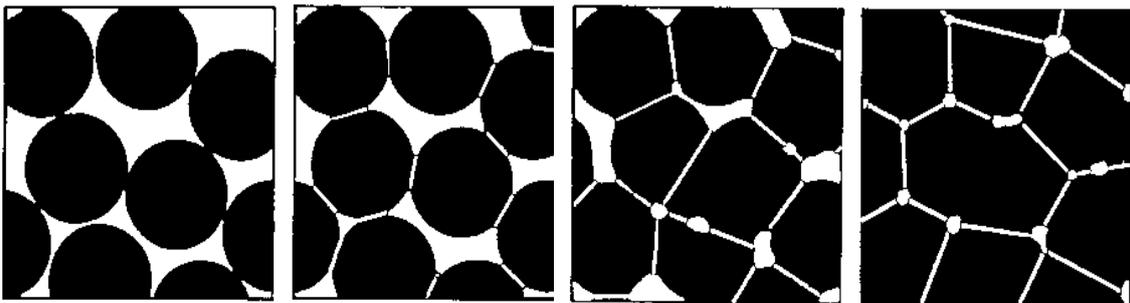


Figura 7 - Representação esquemática do desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização. (a) Partículas soltas de pó; estágios: (b) inicial, (c) intermediário e (d) final [75].

A sinterização ocorre abaixo da temperatura de fusão do material e a sua força motriz é a redução na área superficial total das partículas. O processo de sinterização é influenciado principalmente pela temperatura e tempo, tamanho e distribuição de tamanho de partículas e poros, homogeneidade da mistura, composição do material incluindo a presença de aditivos, atmosfera de sinterização e pressão de compactação [72].

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Dentre os eletrólitos a base de céria dopada, aqueles contendo o íon gadolínio têm sido extensivamente investigados. As soluções sólidas contendo os íons  $Gd^{3+}$  e  $Ce^{4+}$  (céria dopada com gadolínio, CGO) estão entre os materiais de eletrólito mais utilizados para aplicação em temperaturas baixas e intermediárias (500 a 800 °C) [4, 11, 22, 29, 73, 74].

### 4.1. Síntese dos 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. Os pós cerâmicos nanocristalinos obtidos através de métodos químicos 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 [75].

O método hidrotermal é um processo viável e um dos mais promissores, para eficiente preparação de vários óxidos metálicos cristalinos, homogêneos, com alta pureza e com forma submicrométrica e nanométrica bem definidas, com redução de impurezas e obtidos sob regime ordinário de temperatura ( $\leq 300$  °C) embora ainda exija, em muitos casos, grandes intervalos de tempo de síntese. Os materiais sintetizados por esse método exibem uma série de vantagens em relação às outras técnicas, tais como: baixa temperatura de síntese e controle do tamanho e morfologia de partícula [76].

Este processo compreende duas etapas principais: (1) uma síntese química em fase líquida, que determina a composição química e (2) um tratamento térmico que determina a estrutura cristalina e morfologia. O processo consiste em misturar materiais precursores em soluções aquosas (geralmente um cloreto, oxicloreto ou nitrato) a temperatura ambiente durante várias horas. A reação química (redução, oxidação, hidrólise, etc.) permite um controle preciso da composição química. Em seguida, uma base concentrada (por exemplo, KOH, NaOH, NH<sub>4</sub>OH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ureia, etc.) é adicionada, resultando na precipitação dos correspondentes hidróxidos metálicos com baixa solubilidade no solvente. Precipitação inclui vários processos que ocorrem simultaneamente incluindo nucleação inicial (formação de pequenos cristalitos), crescimento (agregação), aspereza e aglomeração [55].

Tok *et al.* [77] sintetizaram nanopartículas de CeO<sub>2</sub> via síntese hidrotermal com dois precursores diferentes, nitrato de cério (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) e acetato de cério (Ce(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) e observaram que para os mesmos parâmetros de síntese, as nanopartículas geradas a partir de acetato de cério apresentaram tamanho de cristalito maior.

A despeito da versatilidade do método hidrotermal, uma pequena ressalva pode ser feita ao seu desempenho; o fato da cinética de cristalização possuir baixa velocidade quando as temperaturas de processamento são inferiores a 300 °C, condições estas desejadas para processos “*soft chemistry*”. Além disso, em um aquecimento convencional, como a direção de aquecimento é dada de fora para dentro, tem-se como resultando inerente uma temperatura mais elevada na superfície da amostra do que na região central (Figura 8). Entretanto, para aumentar-se a cinética de cristalização, pode-se combinar energia de micro-ondas ao processo hidrotermal, gerando-se assim o processo Hidrotermal via Micro-ondas (HMO) [18].

Srivastava [78] obteve nanopartículas de céria de 5,6 nm e 7,2 nm por meio de rota hidrotérmica assistida por micro-ondas após calcinação à 450 e 650 °C, respectivamente, partindo de um tempo e temperatura de síntese de 24h e 220 °C.

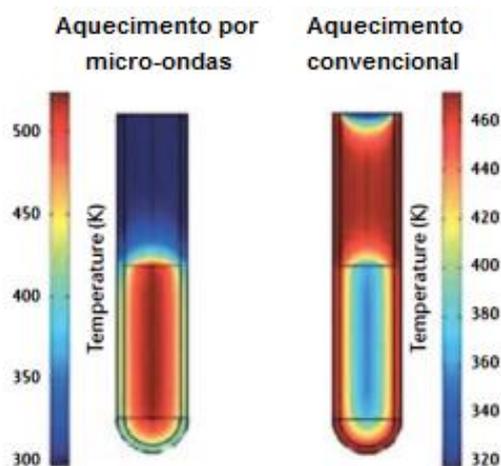


Figura 8 - Gradientes de temperatura no aquecimento por micro-ondas e convencional [55].

Acoplando o método hidrotermal com irradiação de micro-ondas para a síntese de óxidos metálicos, duas vantagens principais podem ser facilmente alcançadas: (i) síntese extremamente rápida, (ii) aquecimento muito rápido até a temperatura desejada [27]. Por exemplo, Wang *et al.* [79] mostrou que a formação de nanoestruturas de SnO<sub>2</sub> pelo processo síntese hidrotermal leva algumas horas, e comparativamente, pela síntese via micro-ondas obtem-se os produtos de reação desejada em apenas 3 min

Oliveira *et al.* [58] utilizaram como reagente o nitrato de cério (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) diluído em água destilada, em uma concentração de 5% em massa para a síntese do CeO<sub>2</sub>, temperatura máxima de 150 °C durante 60 min, com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min via HMO, atingindo uma pressão máxima de 3,0 bar, e obtiveram tamanhos de partícula de 10,03 nm.

Araujo *et al.* [57] comprovou por microscopia eletrônica de transmissão que o método hidrotermal assistido por micro-ondas é altamente eficiente para a síntese de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> com diferentes morfologias.

Riccardi *et al.* [59] sintetizou hidróxi-carbonato de cério (Ce(OH)CO<sub>3</sub>) 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.

Dentre os variados métodos de obtenção de nanopartículas existentes na literatura, o processo hidrotermal de micro-ondas é um método de grande interesse no processamento de materiais tanto orgânicos, quanto inorgânicos. Ele apresenta boa viabilidade econômica e ambiental, uma vez que é realizado em sistema fechado (isolado), utilizando baixas temperaturas de síntese e baixo consumo de energia [18]. Nesta técnica, são empregadas as vantagens do aquecimento por micro-ondas e do método hidrotermal que podem estar associados ao efeito de orientação no crescimento das partículas [80].

Segundo Riccardi *et al.* [81] e Benito *et al.* [82] 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 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 comparada com o método hidrotermal convencional [83].

## 5. METODOLOGIA

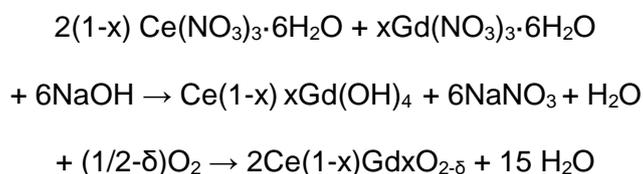
### 5.1. Síntese e processamento

Pós de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  com  $x = 0; 0,1$  e  $0,2$  foram obtidos conforme adaptação de metodologia descrita por Gonjal *et al.* [84]. Nitrato de cério (III) hexahidratado  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  99,9% (Sigma-Aldrich), nitrato de gadolínio (III) hexahidratado  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  99,9% (Sigma-Aldrich) e hidróxido de sódio NaOH, 97% (Sigma-Aldrich) foram utilizados como precursores de partida.

Para a síntese do  $CeO_2$ , inicialmente, foi utilizado como reagente o nitrato de cério diluído em água destilada, em uma concentração de 0,2302mol/L. A solução contida em um bécker de 150 mL foi submetida à agitação magnética durante 10 minutos. Em seguida, foi adicionado 50 mL de hidróxido de sódio NaOH (5mol/L) à solução, de modo que o pH da mesma atingisse o valor básico de 14. Posteriormente a mesma foi transferida para um recipiente de teflon autoclavado e, então, inserida em um equipamento hidrotermal de micro-ondas, (modelo MARS 6 - CEM) operando a 2,2 GHz, potência máxima de 800 Watts, sobre uma taxa de aquecimento de 25 °C/min até 120 °C e patamares de 10 e 20 min. As soluções aquosas dopadas com gadolínio foram preparadas dissolvendo-se os sais de nitrato, nas concentrações desejadas, seguindo o mesmo processamento descrito da céria pura.

Ao final do processamento via micro-ondas, o produto obtido foi resfriado de forma espontânea, gradativamente, até atingir a temperatura ambiente. O precipitado formado foi 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 120 °C por 24 horas, apresentando-se na forma de um pó de coloração amarelada, característica do hidróxido de cério. Posteriormente os pós precursores foram macerados em almofariz de ágata e peneirados (325 mesh).

O esquema de obtenção dos pós de céria pura e dopada com gadolína obtidos via síntese hidrotermal assistida por micro-ondas está descrito abaixo, onde  $\delta$  representa a formação de vacâncias e oxigênio:



As formulações estudadas neste trabalho estão apresentadas na Tabela 1

Tabela 1 - Legenda das formulações propostas.

Amostra	% mol gadolína	Tempo de síntese (min)
CeO <sub>2</sub> -10m	0	10
CeO <sub>2</sub> -20m	0	20
10CGO-10m	10	10
10CGO-20m	10	20
20CGO-10m	20	10
20CGO-20m	20	20

## 5.2. Análise térmica

As análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) foram feitas simultaneamente (NETZSCH STA 449 F1 Jupiter) utilizando a alumina como material de referência. As condições experimentais utilizadas foram: atmosfera de N<sub>2</sub>, razão de aquecimento igual a 10 °C/min, temperatura máxima de 1000 °C e massa fixa de 35,5mg de amostra. Os resultados obtidos foram fundamentais para determinação da temperatura de calcinação dos pós (700 °C). Após a calcinação, as amostras foram

compactadas por prensagem uniaxial em um molde metálico  $\varnothing$  6 mm com o auxílio de uma prensa hidráulica aplicando-se 100 MPa de tensão por aproximadamente 60 segundos (Figura 9). Os compactados apresentaram densidade a verde de aproximadamente 53% da densidade teórica da céria pura ( $7,22 \text{ g/cm}^3$ ).



Figura 9 - Detalhe das pastilhas compactadas.

Foram realizados ensaios dilatométricos para orientar a curva de sinterização, 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  $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . Após avaliação da curva de retração as amostras  $\text{CeO}_2$  foram sintetizadas à  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  e as amostras 10CGO e 20CGO à  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  até  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$  de  $1200$  à  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  limitados pela configuração do forno (EDG modelo F1700-I), e patamar de 4h para todas as formulações.

### 5.3. Caracterização microestrutural

As amostras foram caracterizadas sistematicamente por difração de raios X pelo método do pó, em equipamento LabX 6000 da Shimadzu com fonte de radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $1,54 \text{ \AA}$ ), operando em 40 kV/ 30 mA, com  $2\theta$  variando de  $20$  a  $85^\circ$ , em modo de varredura contínua com o passo de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ . Os difratogramas foram tratados com o auxílio do software *X'Pert HighScorePlus*, a identificação das fases presentes foi feita através da observação dos planos cristalinos característicos das amostras através da comparação com difratogramas constantes do PDF2 – ICDD. 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 Debye-Scheerrer:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

Onde  $k$  é um fator de forma que depende do formato da partícula. O valor considerado foi  $k = 0,9$ .  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) e  $\beta$  (ou FWHM – *full width at half maximum*) corresponde à largura (em radianos) a meia altura do pico. A largura do pico foi avaliada fazendo-se o ajuste do pico com uma forma de linha Lorentziana. 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  $1,4 \text{ \mu m}$  foi medida sob as mesmas condições das demais amostras. O valor da largura a meia altura ( $\beta$ ) foi ajustado da seguinte forma:  $\beta^2 = \beta^2$  (amostra) –  $\beta^2$  (padrão).

#### **5.4. Análise morfológica superficial**

As micrografias das morfologias dos aglomerados das amostras em pó e das microestruturas das amostras sinterizadas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As observações foram feitas em um MEV modelo JSM-5700F, fabricado pela JEOL, usando um detector que capta elétrons secundários. Para a deposição dos pós nos porta amostras, uma fita adesiva de dupla face, condutora eletrônica foi utilizada. As amostras sinterizadas foram lixadas (lixas d'água de 600 a 1200), polidas e atacadas termicamente à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1h.

## 5.5. Ensaio de imersão

A metodologia utilizada para a determinação dos valores de porosidade, absorção e densidade das amostras foi realizada segundo adaptação da norma ASTM C373-88, a qual fornece o método de teste padrão para materiais cerâmicos (Método de Arquimedes). Os corpos de prova de cada formulação foram secos em estufa a 150 °C por 2h seguido de arrefecimento em dessecador por 1h, e então a massa seca (D) do corpo de prova foi medida.

Posteriormente os corpos de prova foram colocados em um bécker e imersos em água destilada a 100 °C por um período de 5h para a eliminação do ar dos poros e resfriadas à temperatura ambiente por mais 24 h. Após a impregnação dos corpos de prova foi determinada a massa da amostra imersa em água (S).

Também foi medido o valor da massa saturada (M), removendo o excesso de água da amostra com um pano úmido pressionando apenas o suficiente para remover a água excessiva. A pesagem foi feita o mais rápido possível para minimizar os erros causados pela evaporação da água.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Difração de raios X dos pós sintetizados via HMO

Inicialmente a difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para investigar as características e a pureza dos pós precursores das soluções sólidas obtidas pelo método HMO. Os difratogramas apresentados na Figura 10 evidenciam que todas as composições apresentam picos característicos da estrutura cúbica tipo fluorita, grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , referente ao óxido de cério ( $CeO_2$ ). Os picos de difração foram indexados com base nas cartas JPCDS 34.0394 com os respectivos índices de Miller. Os óxidos precipitados a partir de sistemas aquosos são chamados de óxidos hidrosos. Óxidos desse tipo são sólidos e caracterizam-se por possuírem uma estrutura semelhante aos óxidos cerâmicos, porém, com um sistema óxido-água, onde as moléculas de água estão fortemente ligadas a superfície do material, através dos grupos hidroxila do metal [85].

A ausência de fases secundárias, dentro do limite de detecção da difratometria de raios X, atesta a pureza das soluções sólidas sintetizadas, sugerindo que os teores adotados do íon  $Gd^{3+}$  não ultrapassaram os seus limites de solubilidade na rede da céria. O efeito do teor de gadolínio sobre o alargamento e consequente diminuição da intensidade dos picos de difração é notável, sendo uma indicação da redução do tamanho de cristalito. Com base nesta observação, espera-se que o pó com a maior dopagem de gadolínio apresente o menor tamanho de cristalito após a calcinação. Uma vez que os íons  $Ce^{4+}$  são substituídos por  $Gd^{3+}$  originando soluções sólidas  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ , há um progressivo aumento das vacâncias de oxigênio (indicadas pelo símbolo  $\delta$ ). Estas vacâncias conduzem a um aumento no parâmetro de rede e consequente alargamento dos picos de difração [86]. Posteriormente os pós foram calcinados para consolidação da fase.

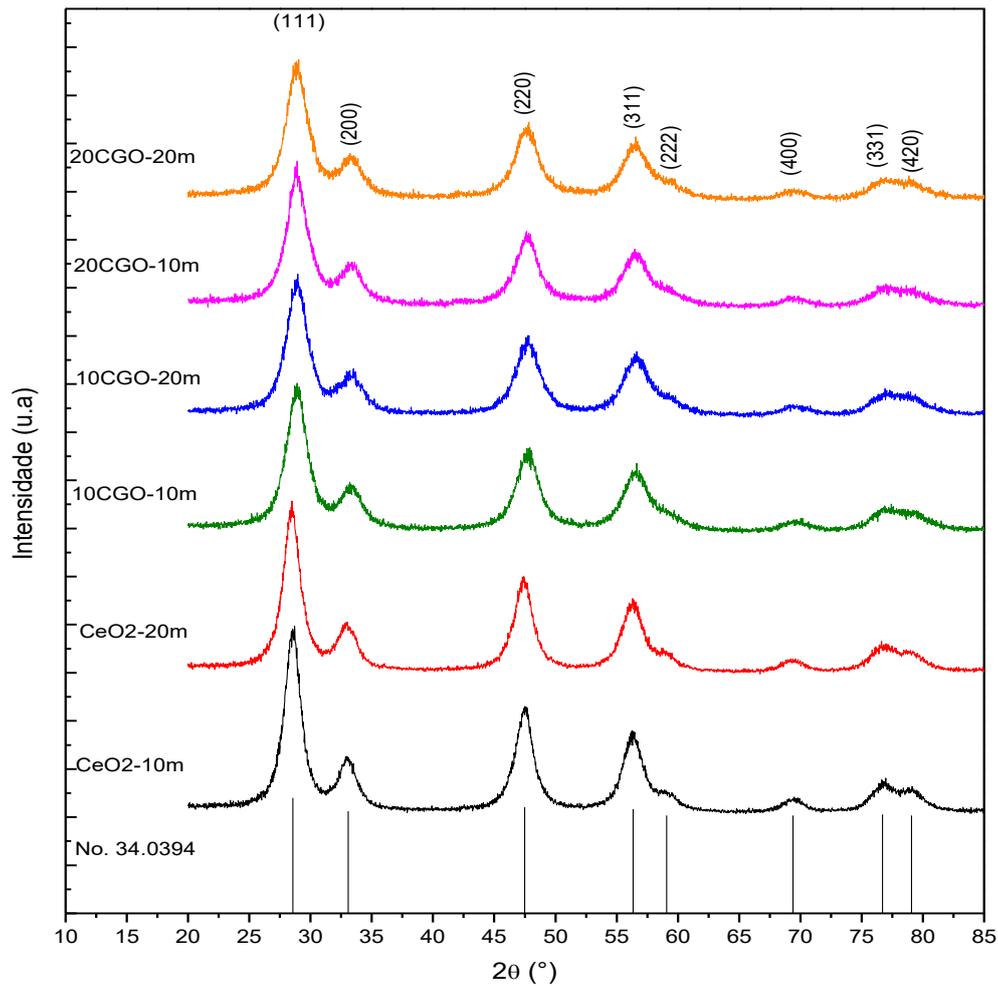


Figura 10 - Difratogramas de raios X dos pós precursores.

Na Tabela 2 encontram-se os valores estimados para o tamanho de cristalito pela equação de Scherrer. Comparativamente, as amostras sintetizadas à 20 min apresentaram tamanho de cristalito inferior as sintetizadas à 10 min. Em um ambiente de hidrotermalização, as partículas de céria são formadas pelo processo de nucleação e crescimento dos cristais, e com o passar do tempo crescem até tal ponto chamado de tamanho crítico, partículas com alta energia e alta área superficial, e então se redissolvem na solução alcalina até recrystalizarem, não havendo um comportamento linear no que diz respeito à redução do tamanho de cristalito e a redução do parâmetro tempo de síntese [66, 87].

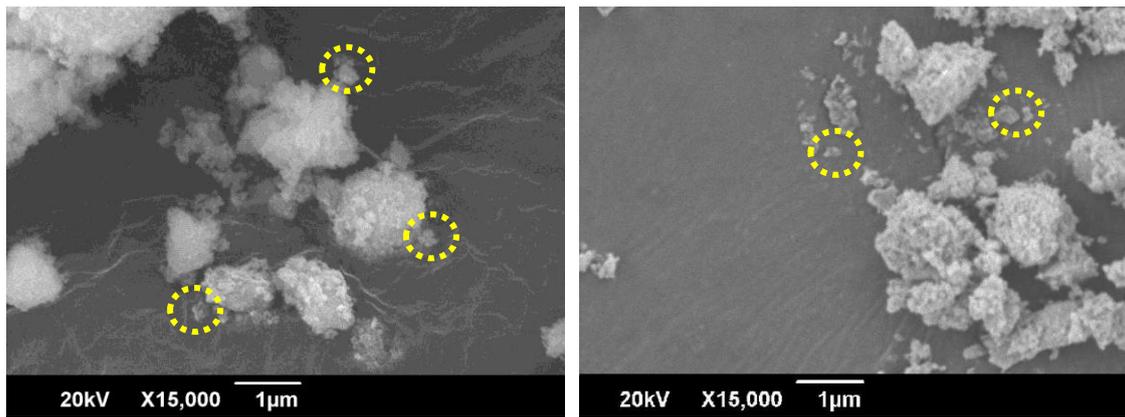
Tabela 2 - Tamanho médio de cristalito para as amostras sintetizadas via HMO.

Amostra	Tamanho médio de cristalito (nm)
CeO <sub>2</sub> -10m	34,7
CeO <sub>2</sub> -20m	8,7
10CGO-10m	26,7
10CGO-20m	7,4
20CGO-10m	17,4
20CGO-20m	8,6

## 6.2. Microscopia eletrônica de varredura dos pós sintetizados via HMO

As Figuras 13 - 15 mostram a morfologia analisada por microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos via síntese HMO. Analisando as micrografias, com uma aproximação máxima de x15.000 limitada pela resolução do equipamento, pode - se observar a presença de partículas relativamente pequenas, menores que 1 $\mu$ m, esse pequeno tamanho de partícula gera uma força motriz para aglomeração das mesmas, isto corroborou para que apresentassem uma forte tendência a um estado de aglomeração entre si, formando uma estrutura perceptivelmente porosa. Também foi possível observar a formação de aglomerados de partículas relativamente grandes, constituídos por pequenas partículas fracamente ligadas por forças de Van de Waals, ou seja, agregados de partículas de fácil desaglomeração.

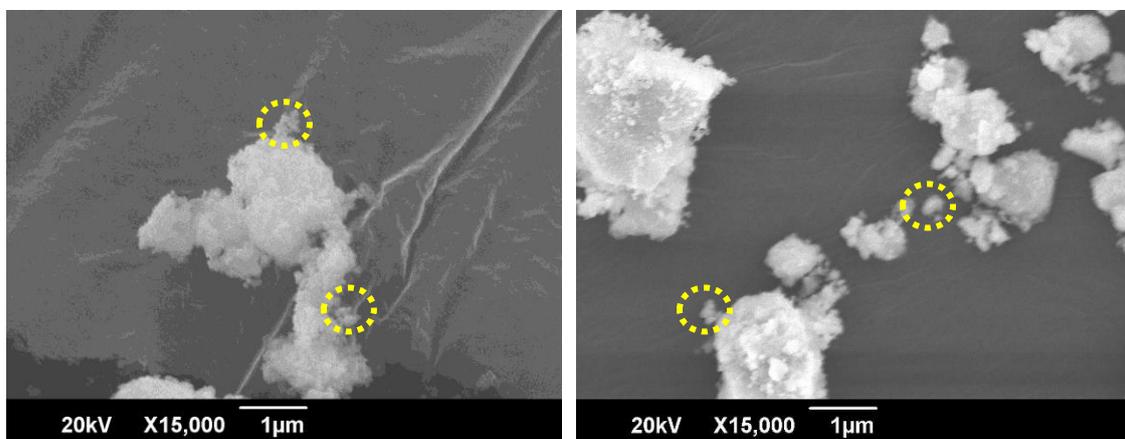
Os aglomerados apresentaram morfologia e tamanho uniformes, para todas as composições. A importância da análise da morfologia dos pós deve-se a influência que a forma e o tamanho dos aglomerados exercem na densificação dos corpos de prova sinterizados. Sabe-se, por exemplo, que pós constituídos de cristalitos nanométricos e com baixo nível de aglomeração, favorecem a densificação dos sinterizados [88].



(a)

(b)

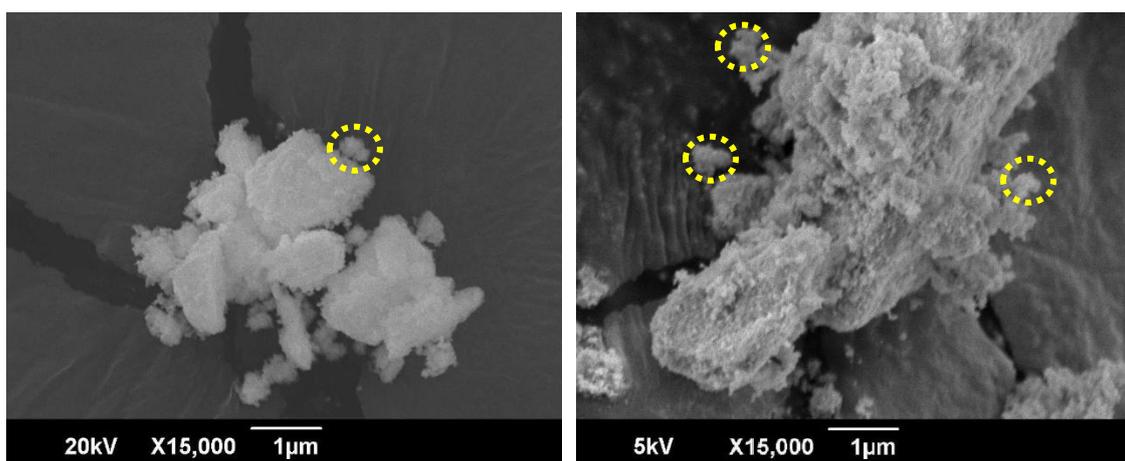
Figura 11 - Micrografias MEV dos pós sintetizados de (a)  $\text{CeO}_2$  - 10m e (b)  $\text{CeO}_2$  - 20m.



(a)

(b)

Figura 12 - Micrografias MEV dos pós sintetizados de (a) 10CGO - 10m. e (b) 10CGO - 10m.



(a)

(b)

Figura 13 - Micrografias MEV dos pós sintetizados de (a) 20CGO - 10m e (b) 20CGO - 20m.

### 6.3. Análise térmica

A Figura 14 apresenta o resultado da termogravimetria dos pós precursores da céria pura ( $\text{CeO}_2$ ) e dopada com gadolínia (10CGO e 20CGO) para os tempos de síntese de 10 e 20 min. De acordo com esses resultados, as maiores perdas de massa ocorrem abaixo de 600 °C, resultado da decomposição térmica. No intervalo de temperatura entre 30 e 130 °C é observada uma pequena perda de massa (< 3%) associada a perda de água livre dos pós. A maior taxa de perda de massa, observada pela curva da DTG, ocorre no intervalo de 30 a 230 °C para todas as amostras resultado da eliminação de água adsorvida e correspondeu a uma perda de massa de ~4%. De 250 a 450 °C a perda de massa é referente à decomposição de nitratos que não foram totalmente eliminados na lavagem. Observa-se que as perdas de massa estabilizam a aproximadamente 700 °C, desta forma, todos os pós precursores foram calcinados à esta temperatura, com patamar de 1h, com o intuito de se obter partículas com alta reatividade (área superficial) e sinterabilidade.

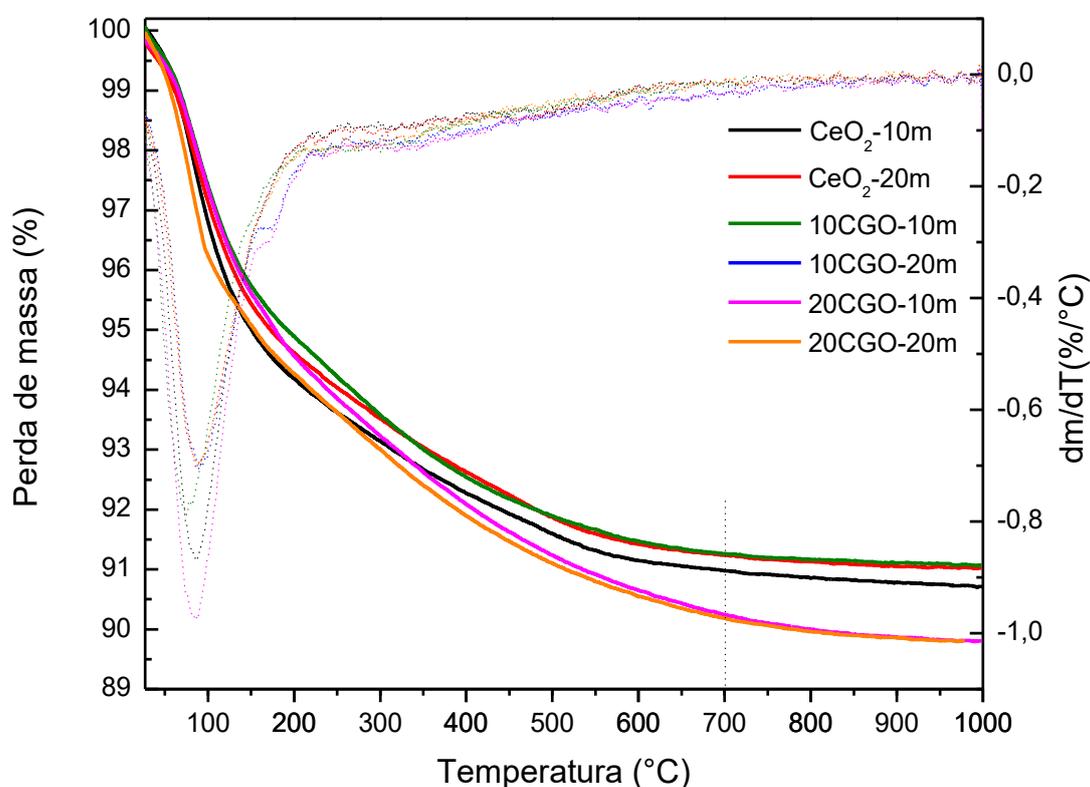


Figura 14 - Curva TG e DTG das formulações propostas.

A análise térmica diferencial (DTA) dos pós precursores é apresentada na Figura 15. Um pico endotérmico é observado a cerca de 100 °C em todas as formulações, e corresponde à eliminação da água superficial nas amostras. O pico endotérmico por volta de 230 °C representa a decomposição de nitratos (residual). Observa-se também um pico exotérmico entre 320 e 394 °C que é seguido por um pico endotérmico entre 690 e 853 °C, associado com a desidroxilação do hidróxido de cério para o óxido de cério e posterior crescimento de cristais e densificação [89]. A amostra 20CGO-20min foi a que apresentou a maior temperatura para formação dos óxidos, sugerindo que a adição de gadolínio retarda processo de cristalização da CGO.

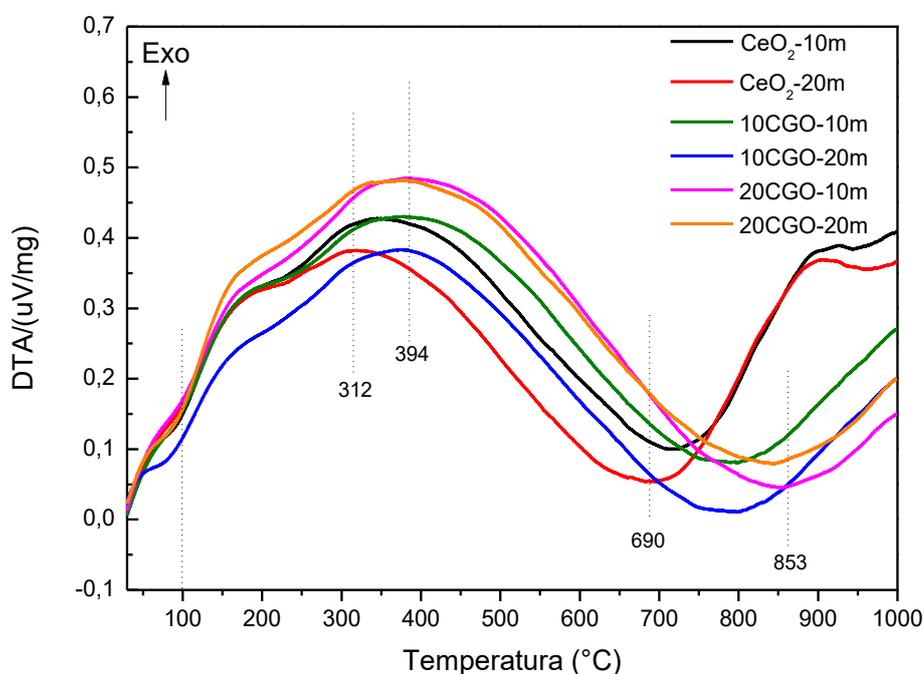


Figura 15 – Curvas de DTA das formulações propostas.

#### 6.4. Difração de raios X dos pós calcinados

Os difratogramas das amostras calcinadas estão representados nas Figuras 18 - 20, e evidenciam picos bem definidos referentes a um aumento da cristalinidade dos pós, e a pureza das soluções sólidas Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (x = 0; 0,1 e 0,2) obtidas via síntese hidrotermal assistida por micro-ondas após calcinação à 700 °C por 1 h. Foi possível constatar um sensível deslocamento de picos, observado com o auxílio do software

*X'Pert HighScorePlus*, evidenciando a formação de solução sólida, fase cúbica (fluorita), nenhum pico secundário foi observado. Os padrões de difração obtidos correspondem às cartas JCPDS no. 34-0394 para as amostras CeO<sub>2</sub> puro, JCPDS no. 01-075-0161 para as amostras 10CGO e JCPDS no. 01-075-0162 para as 20CGO.

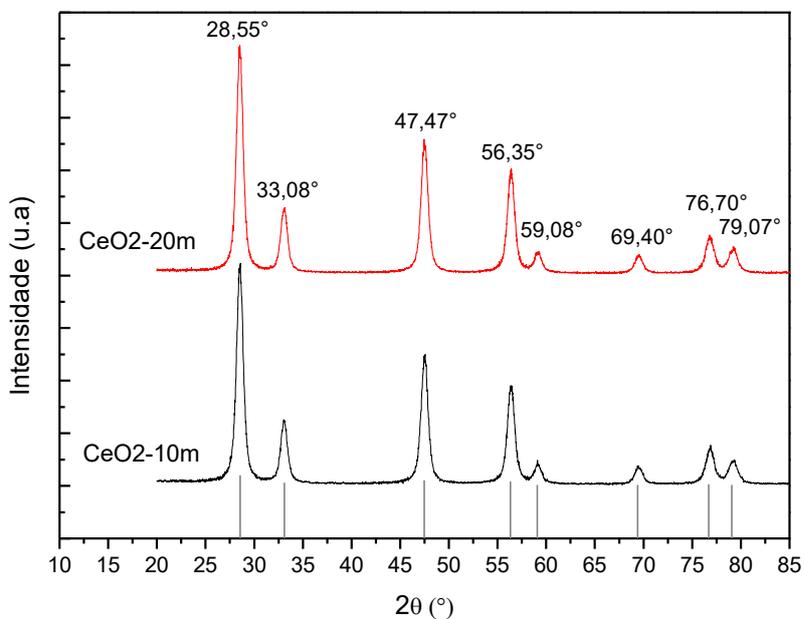


Figura 16 - Difratomogramas das amostras CeO<sub>2</sub> sintetizada pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, JCPDS no. 034-0394.

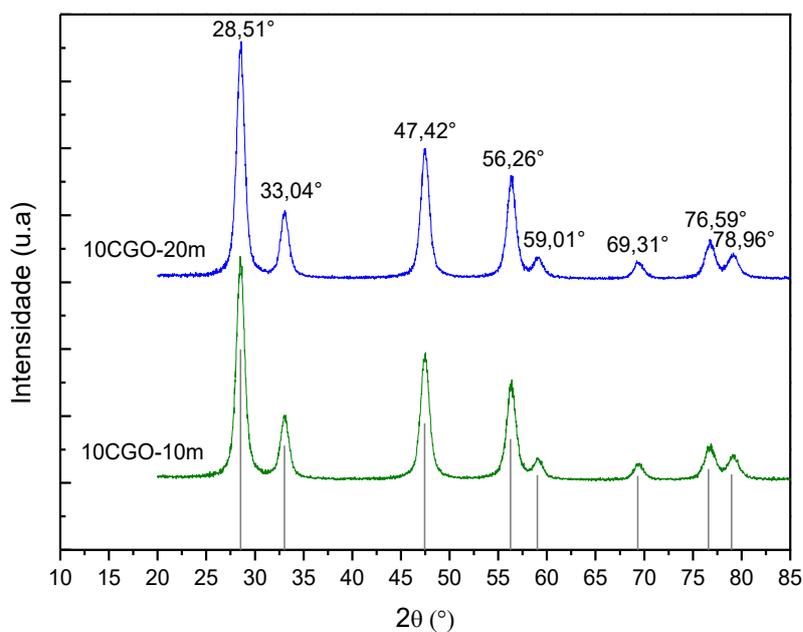


Figura 17 - Difratomogramas das amostras 10CGO sintetizada pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, JCPDS no. 01-075-0161.

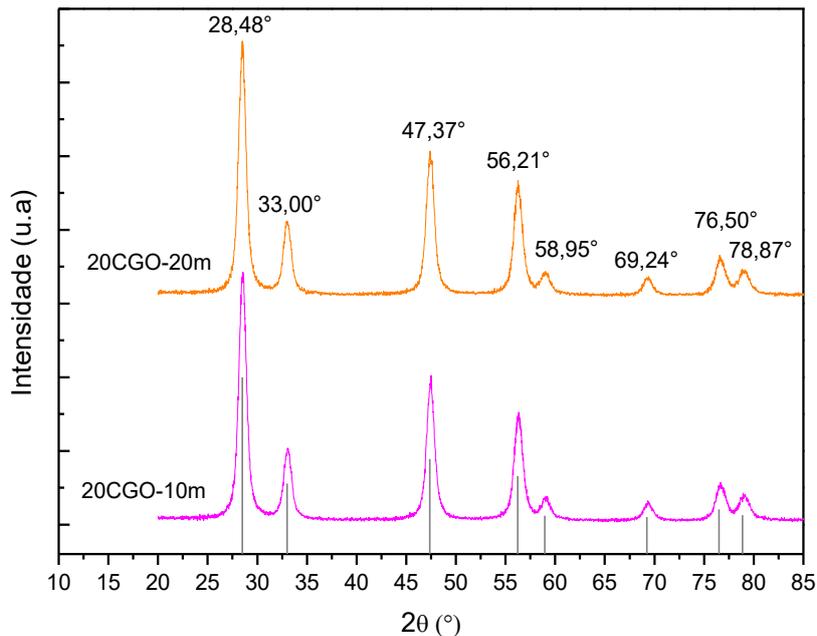


Figura 18 - Difratomogramas das amostras 20CGO sintetizada pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, JCPDS no. 01-075-0162.

Em todos os difratogramas das amostras calcinadas a 700°C (Figuras 18 a 20), os picos apresentaram um leve deslocamento angular em relação a posição dos picos de difração do óxido de cério puro. Este deslocamento ocorre devido às diferenças existentes entre o parâmetro de rede do óxido de cério puro e o parâmetro de rede das soluções sólidas de céria dopada.

Uma inspeção cuidadosa dos perfis de difração das amostras calcinadas (Figura 19) revelam algumas características: (i) uma mudança muito pequena para menores ângulos  $2\theta$ , devido à expansão da microestrutura, é observada após a substituição dos íons  $Ce^{4+}$  na estrutura por íons  $Gd^{3+}$  e (ii) os picos de difração aumentam a sua largura total após a substituição de  $Ce^{4+}$  por  $Gd^{3+}$ . Esta discussão está de acordo com a tendência geral de que o grau de substituição do gadolínio está relacionado a esses efeitos e corresponde a pequena modificação da estrutura. O alargamento dos picos e o seu deslocamento para ângulos  $2\theta$  menores, em função do aumento da quantidade

de gadolínio e do aumento do patamar de sinterização, pode ser atribuída à variação da solubilização do íon dopante na rede do  $\text{CeO}_2$  [90].

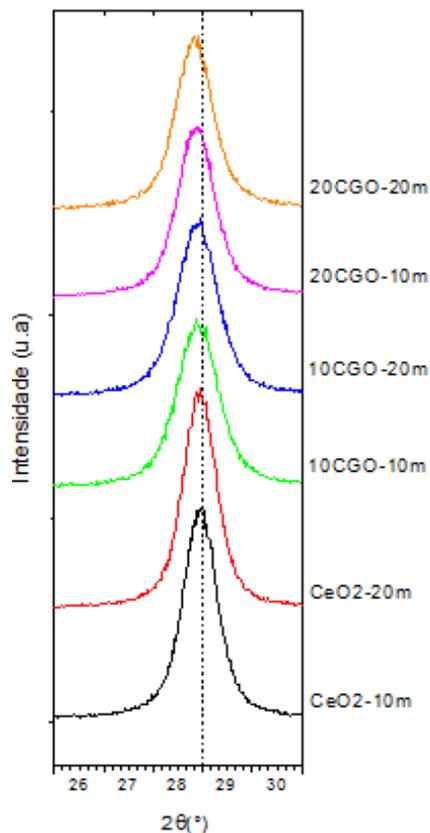


Figura 19 – Ampliação dos difratogramas de raios x das amostras calcinadas a 700°C com  $2\theta$  variando de 25 a 31 °, referente ao plano (111).

As soluções sólidas com sucessivas adições de gadolínio,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $x = 0$ ; 0,1 e 0,2) experimentam um crescente aumento do parâmetro de rede e, conseqüentemente, do volume da célula unitária, como previamente mencionado com base no alargamento dos picos de difração. Essa expansão da estrutura é devido à diferença entre os raios iônicos do  $\text{Gd}^{3+}$  (0,105 nm) e do  $\text{Ce}^{4+}$  (0,097 nm) [77], ou seja, a incorporação do íon trivalente (com maior raio) causa uma deformação uniforme na estrutura. Os parâmetros cristalográficos retirados das cartas padrão do JCPDS das amostras calcinadas, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros cristalográficos obtidos a partir das cartas indexadas JCPDS.

Parâmetros Cristalográficos			
Amostra	CeO <sub>2</sub> 10 e 20m	10CGO 10 e 20m	20CGO 10 e 20m
JDPDS	034-0394	01-075-0161	01-075-0162
Sistema cristalino	Cubico	Cubico	Cubico
Grupo espacial	Fm3m	Fm3m	Fm3m
a = b = c (Å):	5,4113	5,418	5,423
Densidade calculada (g/cm <sup>3</sup> ):	7,22	7,22	7,24

### 6.5. Retração linear por dilatometria

As curvas de retração linear obtidas através de dilatometria são mostradas na Figura 20. Para CeO<sub>2</sub>-10m e CeO<sub>2</sub>-20m 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 e 1150 °C. A retração cessa à aproximadamente 1200 °C, indicando o estágio final de sinterização, onde há predominância do crescimento de grãos.

Observa-se claramente a dependência do tempo síntese na retração linear dos corpos de prova, de maneira que todas as amostras sintetizadas a 20 min apresentaram maior retração e conseqüentemente, como ilustrado na Figura 20, apresentaram densidades relativas superiores às amostras sintetizadas à 10min.

As amostras 10CGO e 20CGO continuam retraindo até 1500 °C. Com base nestes resultados as amostras CeO<sub>2</sub> foram sintetizadas à 1200 °C e as amostras 10CGO e 20CGO à 1500 °C, e um patamar de 4h para ambas.

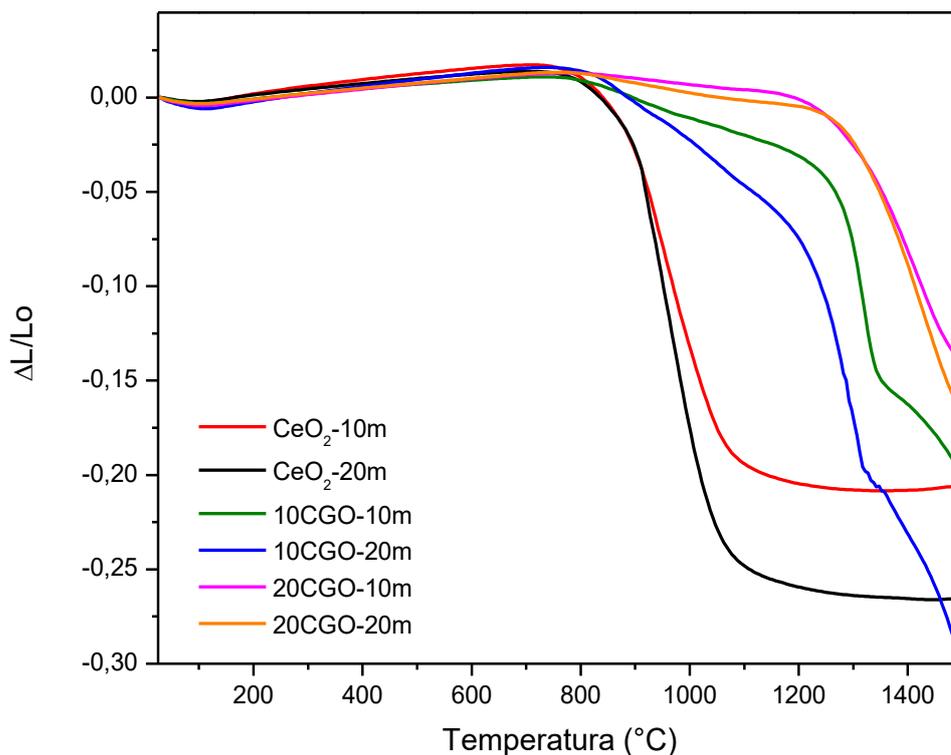


Figura 20 – Curvas de retração linear dos corpos de prova compactados.

## 6.6. Ensaio de imersão

Para observar algumas propriedades das cerâmicas como a densidade aparente, porosidade aparente, e absorção de água utilizou-se o método de Arquimedes (imersão em água). Os resultados coletados nesta experiência estão representados na Tabela 4. Foram calculados: média, desvio padrão, incerteza tipo A ( $\sigma_A$ ), incerteza tipo B ( $\sigma_B$ ) e incerteza tipo C ou incerteza combinada ( $\sigma_C$ ), fórmulas localizadas no Anexo A.

Tabela 4 - Dados coletados segundo adaptação da norma ASTM C373-88

<b>Método de Arquimedes</b>								
<b>Massa Seca (D)</b>								
	Medidas			<b>Média</b>	$\sigma_a$	$\sigma_b$	$\sigma_c$	Resultado de D
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	(g)	(g)	(g)	(g)	
CeO2-10m	0,1092	0,1090	0,1098	0,1093	0,0002	0,0001	0,0003	0,1093 ± 0,0003
CeO2-10m	0,1099	0,1090	0,1077	0,1089	0,0005	0,0001	0,0006	0,1089 ± 0,0006
10CGO-10m	0,1091	0,1090	0,1095	0,1092	0,0001	0,0001	0,0002	0,1092 ± 0,0002
10CGO-20m	0,1103	0,1088	0,1077	0,1089	0,0006	0,0001	0,0007	0,1089 ± 0,0007
20CGO-10m	0,1107	0,1109	0,1111	0,1109	0,0001	0,0001	0,0002	0,1109 ± 0,0002
20CGO-20m	0,1105	0,1112	0,1122	0,1113	0,0004	0,0001	0,0005	0,1113 ± 0,0005
<b>Massa Imersa (S)</b>								
	Medidas			<b>Média</b>	$\sigma_a$	$\sigma_b$	$\sigma_c$	Resultado de S
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	(g)	(g)	(g)	(g)	
CeO2-10m	0,0934	0,0939	0,0944	0,0939	0,0002	0,0001	0,0003	0,0939 ± 0,0003
CeO2-10m	0,0942	0,0935	0,0942	0,0940	0,0002	0,0001	0,0003	0,0940 ± 0,0003
10CGO-10m	0,0930	0,0932	0,0935	0,0932	0,0001	0,0001	0,0002	0,0932 ± 0,0002
10CGO-20m	0,0939	0,0928	0,0927	0,0931	0,0003	0,0001	0,0004	0,0931 ± 0,0004
20CGO-10m	0,0941	0,0957	0,0957	0,0952	0,0004	0,0001	0,0005	0,0952 ± 0,0005
20CGO-20m	0,0940	0,0950	0,0938	0,0943	0,0003	0,0001	0,0004	0,0943 ± 0,0004
<b>Massa Saturada (M)</b>								
	Medidas			<b>Média</b>	$\sigma_a$	$\sigma_b$	$\sigma_c$	Resultado de M
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	(g)	(g)	(g)	(g)	
CeO2-10m	0,1094	0,1096	0,1098	0,1096	0,0001	0,0001	0,0002	0,1096 ± 0,0002
CeO2-10m	0,1101	0,1092	0,1098	0,1097	0,0002	0,0001	0,0003	0,1097 ± 0,0003
10CGO-10m	0,1102	0,1099	0,1104	0,1102	0,0001	0,0001	0,0002	0,1102 ± 0,0002
10CGO-20m	0,1106	0,1089	0,1087	0,1094	0,0005	0,0001	0,0006	0,1094 ± 0,0006
20CGO-10m	0,1109	0,1108	0,1108	0,1108	0,0000	0,0001	0,0001	0,1108 ± 0,0001
20CGO-20m	0,1107	0,1110	0,1099	0,1105	0,0003	0,0001	0,0004	0,1105 ± 0,0004

Com os dados obtidos da Tabela 4, foi possível obter os valores de porosidade aparente, densidade aparente, absorção de água e densidade relativa que estão representados na Tabela 5, estes resultados são referentes aos valores da Amostra 1 da Tabela 4.

Cálculo do volume externo, em cm<sup>3</sup>:

$$V = M - S \quad (8)$$

Cálculo do volume de poros abertos, em cm<sup>3</sup>:

$$V_{op} = M - D \quad (9)$$

Cálculo da porosidade aparente, expresso em porcentagem:

$$Pa = \left[ \frac{M - D}{V} \right] \times 100 \quad (10)$$

Cálculo da absorção de água, expresso em porcentagem:

$$Aa = \left[ \frac{M - D}{D} \right] \times 100 \quad (11)$$

Cálculo da densidade aparente, g/cm<sup>3</sup>:

$$Da = \frac{D}{(M - S)} \cdot \rho_L \quad (12)$$

Cálculo da densidade relativa, expresso em porcentagem:

$$\rho_r = \frac{Da}{\rho_t} \quad (13)$$

Onde:

D = Massa seca

S = Massa imersa

M = Massa saturada

$\rho_L$  = Densidade do líquido (água) (g/cm<sup>3</sup>)

$\rho_t$  = Densidade teórica obtida por DRX

Tabela 5 - Resultados obtidos pelo método de Arquimedes.

Amostra	Método de Arquimedes					
	CeO <sub>2</sub> - 10m	CeO <sub>2</sub> - 20m	10CGO- 10m	10CGO- 20m	20CGO- 10m	20CGO- 20m
Volume Externo (cm <sup>3</sup> )	0,0160	0,0159	0,0166	0,0167	0,0168	0,0167
Volume de Poros Abertos (cm <sup>3</sup> )	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002
Porosidade Aparente (%)	1,2500	1,2579	1,2085	1,7964	1,1905	1,1976
Absorção de Água (%)	0,1832	0,1820	0,1826	0,2720	0,1807	0,1810
Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	6,911	7,000	6,700	6,726	6,669	6,697
Densidade Relativa (%)	95,726	96,953	92,802	93,152	92,364	92,756

Os dados obtidos pelo método de Arquimedes mostram uma maior densificação das cerâmicas CeO<sub>2</sub> pura (CeO<sub>2</sub>-10m e 20m) como esperado. A ausência do íon gadolínio associada à menor temperatura de sinterização (1200 °C) como observado na retração linear por dilatométrica, permitiu a obtenção de uma densidade relativa tão alta quanto 96,9%, um valor compatível ao esperado para aplicação como eletrólito sólido em célula a combustível, que deve ser maior que 92% para minimizar o efeito da porosidade. Para este tipo de aplicação, a densidade relativa destes materiais deve ser a maior possível, tendo em vista o objetivo primordial de separar os gases combustível e oxidante. De um modo geral, observa-se que a densidade relativa diminuiu com o aumento do teor de gadolínio, mesmo assim as amostras 10CGO e 20CGO apresentaram valores de densidade superior a 92%. Observa-se também que as amostras sintetizadas com patamar de 20 minutos apresentaram uma densidade levemente superior às amostras sintetizadas em 10 minutos, corroborando com os resultados obtidos da retração linear por dilatométrica.

## 6.7. Microscopia eletrônica de varredura da superfície

As Figuras 23, 24 e 25 mostram as micrografias da superfície das amostras sinterizadas. A Figura 21 mostra a imagem das amostras (a) CeO<sub>2</sub>-10m e (b) CeO<sub>2</sub>-20m respectivamente, sinterizadas à 1200 °C por 4h, a integração dos grãos pode ser verificada por estas imagens, sem presença de poros aparentes, além disso, é possível observar que, aparentemente, não existe uma relação direta entre o tempo de síntese dos pós (10 e 20 min) no tamanho médio dos grãos. Estas amostras são bastantes densas, e corroboram com os valores obtidos pelo método de Arquimedes, onde foi obtida uma densidade relativa de 95,7 e 96,9 % respectivamente.

Analisando a Figura 22 a e b das amostras 10CGO-10m e 10CGO-20m respectivamente, sinterizadas à 1500 °C por 4h, é possível observar uma pequena presença de poros e prováveis arrancamentos provocados durante o lixamento. A micrografia corrobora com os valores de densidade relativa obtidos pelo método de Arquimedes, onde foram obtidos valores de 92,9 e 93,2 % respectivamente para as amostras 10CGO-10m e 10CGO-20m.

As Figuras 25 a e b mostram as imagens das amostras 20CGO-10m e 20CGO-20m respectivamente, sinterizadas à 1500 °C por 4h. Nestas imagens, observam-se grãos recém crescidos e uma distribuição irregular de poros, as fronteiras de grão não são tão bem identificáveis como nas imagens obtidas para as outras amostras, com menores teores de gadolínio, corroborando com os resultados obtidos por dilatométrie sobre a influência do íon gadolínico sob a curva de sinterização da solução sólida de Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (x = 0; 0,1 e 0,2), onde as amostras 20CGO-10m e 20CGO-20m continuaram retraindo até 1500°C, indicando que a essa temperatura o material ainda se encontra na etapa intermediária da curva de sinterização.

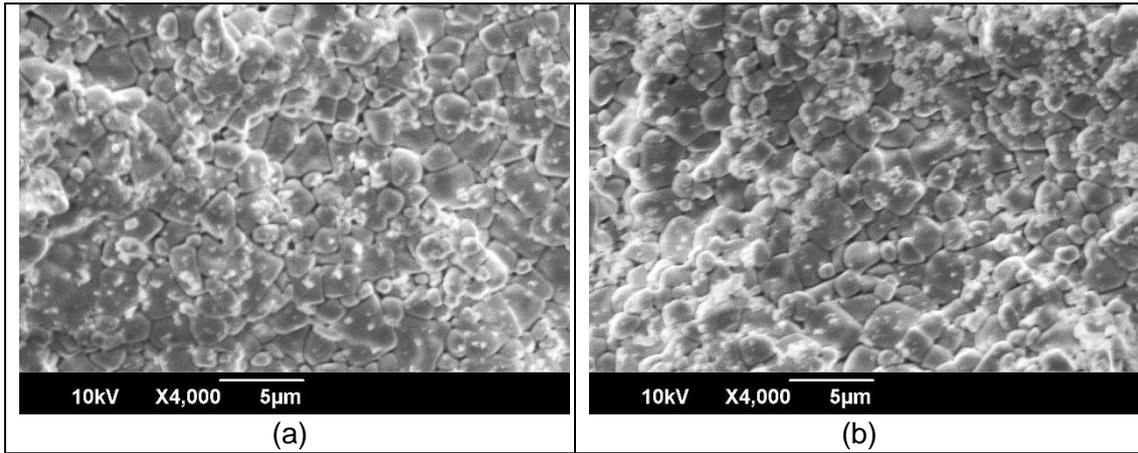


Figura 21 - Micrografias obtidas por MEV das amostras sinterizadas a 1200 °C por 4h, (a) CeO<sub>2</sub> - 10m e (b) CeO<sub>2</sub> - 20m.

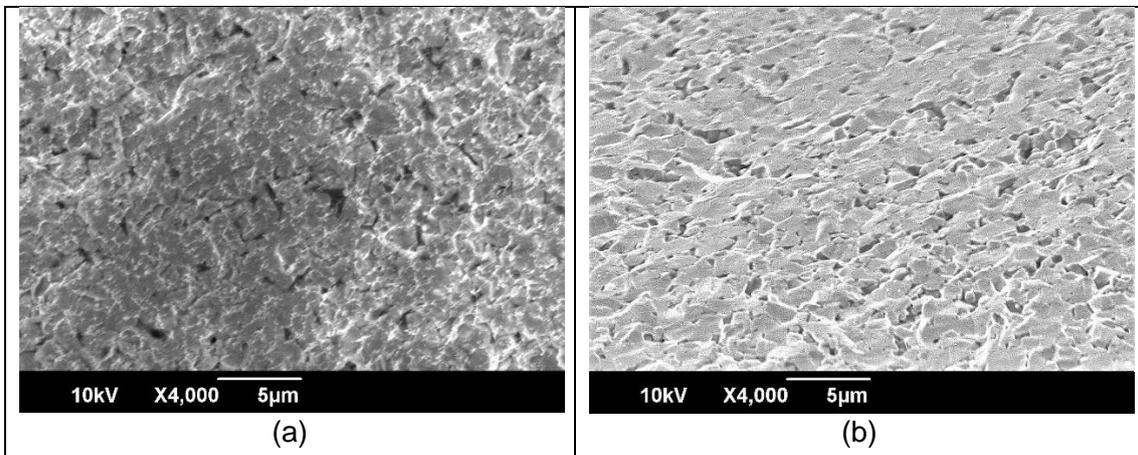


Figura 22 - Micrografias obtidas por MEV das amostras sinterizadas a 1500 °C por 4h, (a) 10CGO - 10m e (b) 10CGO - 10m..

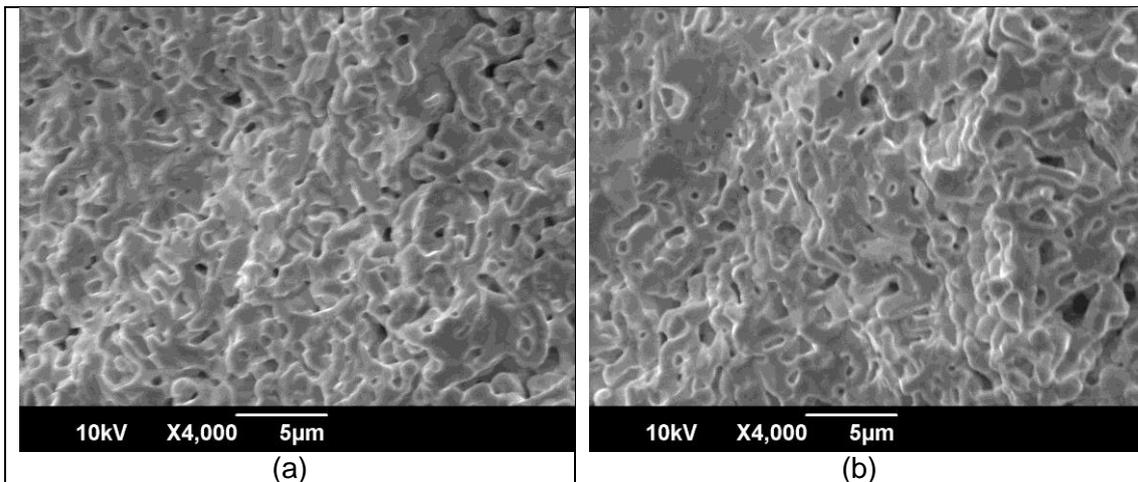


Figura 23 - Micrografias obtidas por MEV das amostras sinterizadas a 1500 °C por 4h, (a) 20CGO - 10m e (b) 20CGO - 20m.

## 6.8. Difração de raios X das cerâmicas sinterizadas

Na Figura 24 pode-se observar os difratogramas das amostras sinterizadas, com as respectivas cartas-padrão indexadas. A formação da fase fluorita é confirmada em todos os casos. Os picos estão em conformidade com o óxido de cério. Todos os picos podem ser atribuídos aos planos cristalinos (111) (200) (220) (311) (222) (400) (331). Nenhum pico foi detectado para o óxido de gadolínio, indicando que o íon do dopante ( $Gd^{3+}$ ) foi substituído segundo a estequiometria na estrutura do  $CeO_2$  para todas as formulações propostas.

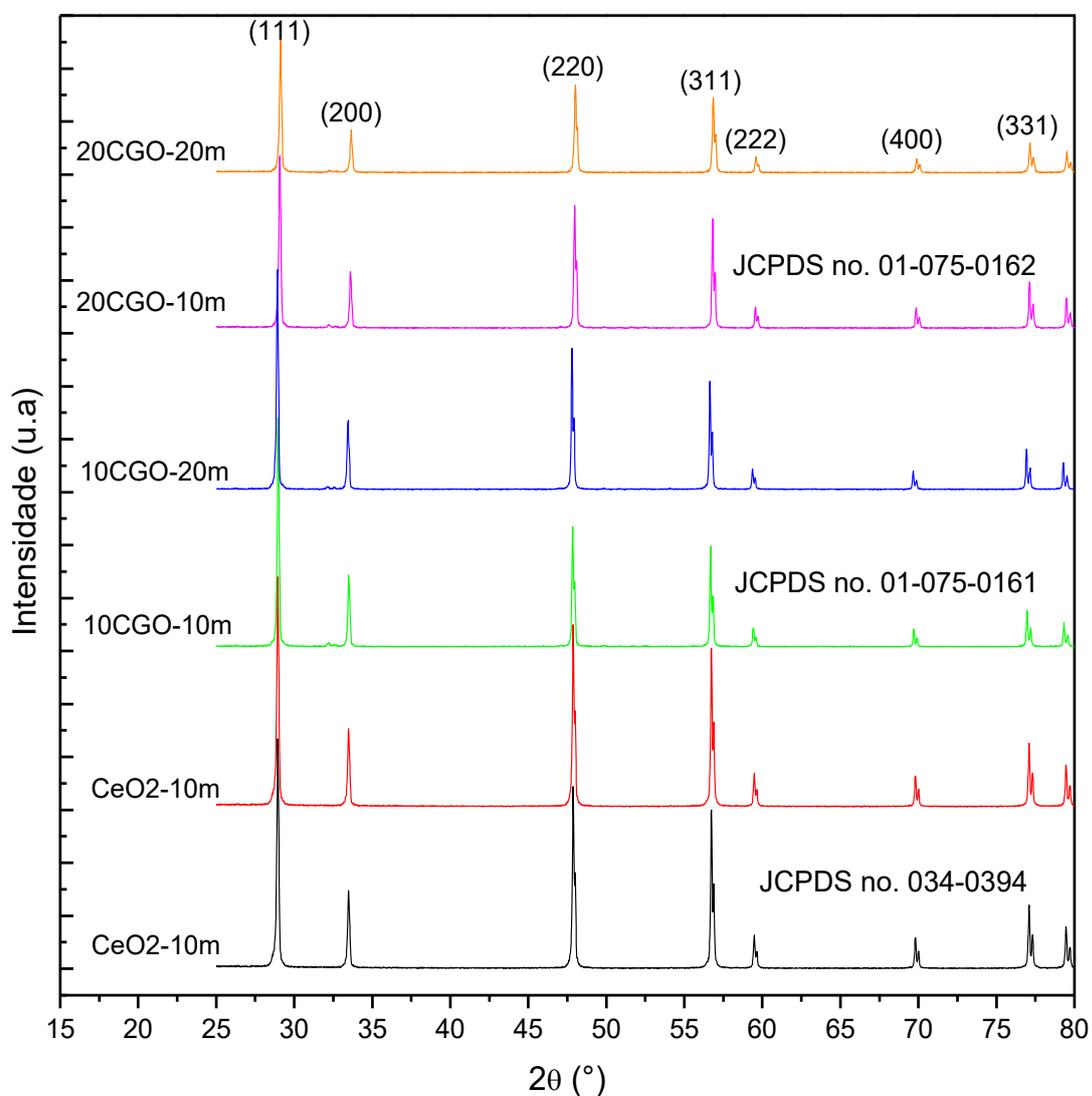


Figura 24 - Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas

## 7. CONCLUSÕES

Pós com composições de céria dopada com gadolínio foram obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas em temperatura e tempos e temperaturas de síntese baixos. A possibilidade de obtenção de pós nanocristalinos, por meio do método de síntese supracitado, que envolve baixo consumo de energia (baixas temperaturas) e pouco tempo de síntese, torna este método muito interessante e promissor. Isto é ratificado ao analisar os pós  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  obtidos neste trabalho em apenas 10 e 20 minutos de síntese a 120 °C com tamanho de cristalitos tão pequenos quanto 7,4nm para a amostra 10CGO-20m.

Para todas as formulações propostas, os difratogramas dos pós precursores apresentam picos característicos da estrutura cúbica tipo fluorita, referente ao óxido de cério ( $CeO_2$ ), sem presença de picos secundários. As amostras processadas em patamar de 20 minutos apresentaram tamanho de cristalito inferior às tratadas em patamar de 10 minutos.

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, e se estabiliza em torno 700 °C. A amostra 20CGO-20min foi a que apresentou a maior temperatura para formação dos óxidos, concluindo que a adição de gadolínio retarda processo de cristalização da CGO.

As curvas de retração linear mostraram que a retração cessa à aproximadamente 1200 °C para as amostras de  $CeO_2$  e as amostras 10CGO e 20CGO continuaram retraindo até 1500 °C.

A partir do método de Arquimedes comprovou-se que todas as formulações apresentaram valores de densidade superior a 92% viabilizando o avanço para as medidas elétricas por espectroscopia de impedância. Os resultados das análises de densidade aparente indicaram que as composições com adição de gadolínio

apresentaram menor densificação. Esta constatação foi corroborada pelas micrografias das amostras sinterizadas, na qual podemos observar que as amostras 20CGO-10 e 20m (  $\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{1.90}$  ) foram as que apresentam maior porosidade.

## **8. PERSPECTIVAS FUTURAS**

Obter quantidades de óxido suficiente para realizar medidas como área superficial específica, volume de poros e tamanho de partícula. Realizar caracterização elétrica das pastilhas sinterizadas por espectroscopia de impedância na faixa de temperatura entre 25 e 500 °C. Obter imagens por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos nanopós obtidos via síntese HMO à 10 e 20 minutos.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Z. d. Florio, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, and R. Muccillo, "Materiais cerâmicos para células a combustível," *Cerâmica*, vol. 50, pp. 275-290, 2004.
- [2] 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, 1/30/ 2017.
- [3] D. R. Lovley, "Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches," *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 17, pp. 327-332, 2006.
- [4] S. A. I. Corporation, *Fuel Cell Handbook*: EG&G Technical Services, Inc, 2004.
- [5] T. S. Martins, T. L. R. Hower, and R. S. Freire, "Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais," *Química Nova*, vol. 30, pp. 2001-2006, 2007.
- [6] P. Arunkumar, M. Meena, and K. S. Babu, "A review on cerium oxide-based electrolytes for ITSOFC," *ICE Publishing journal*, vol. 1, pp. 288 - 305, 2012.
- [7] M. S. Dresselhaus and I. L. Thomas, "Alternative energy technologies," *Nature*, vol. 414, pp. 332-7, Nov 15 2001.
- [8] 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, pp. 15887-15902, 12/13/ 2013.
- [9] H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito, M. Enoki, and T. Ishihara, "Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO<sub>3</sub>-based proton conductors with different trivalent dopants," *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 10, pp. B77-B80, 2007.
- [10] D. J. Seo, K. O. Ryu, S. B. Park, K. Y. Kim, and R. H. Song, "Synthesis and properties of Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> solid solution prepared by flame spray pyrolysis," *Materials Research Bulletin*, vol. 41, pp. 359-366, Feb 2 2006.
- [11] A. Akbari-Fakhrabadi, R. V. Mangalaraja, M. Jamshidijam, S. Ananthakumar, and S. H. Chan, "Mechanical Properties of Gd-CeO<sub>2</sub>Electrolyte for SOFC Prepared by Aqueous Tape Casting," *Fuel Cells*, vol. 13, pp. n/a-n/a, 2013.
- [12] 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," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 5433-5439, Mar 26 2014.
- [13] O. Yamamoto, "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects," *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 2423-2435, 2000.

- [14] M. S. Dresselhaus and I. L. Thomas, "Alternative energy technologies, in Nature insight," *Nature* vol. 414, pp. 332-337, 2001.
- [15] B. C. Steele and A. Heinzl, "Materials for fuel-cell technologies," *Nature*, vol. 414, pp. 345-352, 2001.
- [16] S. C. Singhal and K. Kendall, "Chapter 1 - Introduction to SOFCs," in *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*, S. C. Singhal and K. Kendal, Eds., ed Amsterdam: Elsevier Science, 2003, pp. 1-22.
- [17] N. Q. Minh, "Solid oxide fuel cell technology-features and applications," *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 271-277, Oct 29 2004.
- [18] M. Yoshimura and K. Byrappa, "Hydrothermal processing of materials: past, present and future," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 2085-2103, Apr 2008.
- [19] Y. C. Dong, S. Hampshire, B. Lin, Y. H. Ling, and X. Z. Zhang, "High sintering activity Cu-Gd co-doped CeO<sub>2</sub> electrolyte for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 6510-6515, Oct 1 2010.
- [20] M. Khandelwal, A. Venkatasubramanian, T. R. S. Prasanna, and P. Gopalan, "Correlation between microstructure and electrical conductivity in composite electrolytes containing Gd-doped ceria and Gd-doped barium cerate," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, pp. 559-568, Apr 2011.
- [21] 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," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, pp. 3089-3111, Mar 6 2013.
- [22] C. G. M. Lima, T. H. Santos, J. P. F. Grilo, R. P. S. Dutra, R. M. Nascimento, S. Rajesh, *et al.*, "Synthesis and properties of CuO-doped Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> electrolytes for SOFCs," *Ceramics International*, vol. 41, pp. 4161-4168, 2015.
- [23] A. Arabacı and M. F. Öksüzömer, "Preparation and characterization of 10mol% Gd doped CeO<sub>2</sub> (GDC) electrolyte for SOFC applications," *Ceramics International*, vol. 38, pp. 6509-6515, 2012.
- [24] M. Oghbaei and O. Mirzaee, "Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 494, pp. 175-189, 2010.
- [25] M. Ricken, J. Nölting, and I. Riess, "Specific heat and phase diagram of nonstoichiometric ceria (CeO<sub>2-x</sub>)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 54, pp. 89-99, 1984/08/01 1984.

- [26] M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, and J. Sauer, "Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges," *Surface Science Reports*, vol. 62, pp. 219-270, 6/30/2007.
- [27] M. S. Anwar, S. Kumar, F. Ahmed, N. Arshi, G.-S. Kil, D.-W. Park, *et al.*, "Hydrothermal synthesis and indication of room temperature ferromagnetism in CeO<sub>2</sub> nanowires," *Materials Letters*, vol. 65, pp. 3098-3101, 10// 2011.
- [28] M. S. Hassan, T. Amna, S. S. Al-Deyab, H.-C. Kim, T.-H. Oh, and M.-S. Khil, "Toxicity of Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite nanofibers against *S. aureus* and *S. typhimurium*: A novel electrospun material for disinfection of food pathogens," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 415, pp. 268-273, 12/5/ 2012.
- [29] C. Veranitisagul, A. Kaewvilai, W. Wattanathana, N. Koonsaeng, E. Traversa, and A. Laobuthee, "Electrolyte materials for solid oxide fuel cells derived from metal complexes: Gadolinia-doped ceria," *Ceramics International*, vol. 38, pp. 2403-2409, Apr 2012.
- [30] D. C. Ferreira, "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CeO<sub>2-x</sub> E AVALIAÇÃO DE SUA ATIVIDADE CATALÍTICA," Doutorado, Departamento de Física UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, Programa de Pós-graduação em Física, 2013.
- [31] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors," *Materials Research*, vol. 13, pp. 385-394, 2010.
- [32] M. Scavini, M. Coduri, M. Allieta, M. Brunelli, and C. Ferrero, "Probing Complex Disorder in Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> Using the Pair Distribution Function Analysis," *Chemistry of Materials*, vol. 24, pp. 1338-1345, 2012/04/10 2012.
- [33] H. E. Araujo and D. P. F. d. Souza, "Condutividade elétrica de CeO<sub>2</sub>-10 mol% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - x mol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 < x < 2)," *Cerâmica*, vol. 59, pp. 235-241, 2013.
- [34] H. L. Tuller and A. S. Nowick, "Small polaron electron transport in reduced CeO<sub>2</sub> single crystals," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 38, pp. 859-867, 1977/01/01 1977.
- [35] J. Milewski, A. Miller, and J. Salacinski, "Off-design analysis of SOFC hybrid system," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 687-698, May 2007.
- [36] A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. Irvine, A. J. McEvoy, M. Mogensen, *et al.*, "Advanced anodes for high-temperature fuel cells," *Nat Mater*, vol. 3, pp. 17-27, Jan 2004.

- [37] A. Choudhury, H. Chandra, and A. Arora, "Application of solid oxide fuel cell technology for power generation-A review," *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 20, pp. 430-442, Apr 2013.
- [38] H.-H. Möbius, "On the history of solid electrolyte fuel cells," *Journal of solid state electrochemistry*, vol. 1, pp. 2-16, 1997.
- [39] S. M. Haile, "Fuel cell materials and components," *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 5981-6000, Nov 25 2003.
- [40] S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, *et al.*, "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, Sep 27 2007.
- [41] W. Z. Zhu and S. C. Deevi, "A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells," *Materials Science and Engineering A*, vol. 362, pp. 228-239, 2003.
- [42] M. A. Laguna-Bercero, S. J. Skinner, and J. A. Kilner, "Performance of solid oxide electrolysis cells based on scandia stabilised zirconia," *Journal of Power Sources*, vol. 192, pp. 126-131, 2009.
- [43] S. C. SINGHAL, "Solid Oxide Fuel Cells: An Overview," *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*, vol. 49, 2004.
- [44] J. B. O.-I. E. Goodenough, "Annual Review of Materials Research," vol. vol. 33, pp. p. 91-128, 2003.
- [45] A. J. Jacobson, "Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 660-674, 2010/02/09 2010.
- [46] T. Talebi, M. Haji, and B. Raissi, "Effect of sintering temperature on the microstructure, roughness and electrochemical impedance of electrophoretically deposited YSZ electrolyte for SOFCs," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 9420-9426, 9// 2010.
- [47] E. Ivers-Tiffée and A. V. Virkar, "Chapter 9 - Electrode Polarizations," in *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*, S. C. Singhal and K. Kendal, Eds., ed Amsterdam: Elsevier Science, 2003, pp. 229-260.
- [48] M. C. F. Dias and E. N. S. Muccillo, "Microestrutura e condutividade elétrica do eletrólito sólido de céria-20%mol gadolínia com adições de SrO, TiO<sub>2</sub> e SrTiO<sub>3</sub>," *Cerâmica* vol. 59, pp. 522-532, 2013.
- [49] X. Guo and R. Waser, "Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: acceptor-doped zirconia and ceria," *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 151-210, 2006.

- [50] C. O. Kappe, D. Dallinger, and S. S. Murphree, "Index," in *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists*, ed: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, pp. 291-299.
- [51] J. Klinowski, F. A. Almeida Paz, P. Silva, and J. Rocha, "Microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks," *Dalton Transactions*, vol. 40, pp. 321-330, 2011.
- [52] S. Horikoshi and N. Serpone, *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*, 2013.
- [53] P. C. d. Sousa Filho and O. A. Serra, "METODOLOGIAS DE SÍNTESE EM FASE LÍQUIDA PARA A OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS INORGÂNICOS À BASE DE TERRAS RARAS," *Química Nova*, vol. 38, pp. 679-696, 2015.
- [54] Y. Li and W. Yang, "Microwave synthesis of zeolite membranes: A review," *Journal of Membrane Science*, vol. 316, pp. 3-17, 2008.
- [55] A. Mirzaei and G. Neri, "Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 237, pp. 749-775, 12// 2016.
- [56] Y.-J. Zhu and F. Chen, "Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase," *Chemical Reviews*, vol. 114, pp. 6462-6555, 2014/06/25 2014.
- [57] V. D. Araújo, W. Avansi, H. B. de Carvalho, M. L. Moreira, E. Longo, C. Ribeiro, *et al.*, "CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods," *CrystEngComm*, vol. 14, pp. 1150-1154, 2012.
- [58] M. J. C. Oliveira, M. R. Quirino, L. S. Neiva, L. Gama, and J. B. Oliveira, "Síntese de óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) 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.
- [59] C. S. Riccardi, R. C. Lima, M. L. dos Santos, P. R. Bueno, J. A. Varela, and E. Longo, "Preparation of CeO<sub>2</sub> by a simple microwave-hydrothermal method," *Solid State Ionics*, vol. 180, pp. 288-291, Mar 9 2009.
- [60] A. C. R. N. Barboza, C. V. M. S. Cruz, M. B. Graziani, M. C. F. Lorenzetti, and E. Sabadini, "Aquecimento em forno de microondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais," *Química Nova*, vol. 24, pp. 901-904, 2001.
- [61] V. K. LaMer and R. H. Dinigar, "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 72, pp. 4847-4854, 1950.

- [62] P. C. de Sousa Filho and O. A. Serra, "METODOLOGIAS DE SÍNTESE EM FASE LÍQUIDA PARA A OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS INORGÂNICOS À BASE DE TERRAS RARAS," *Quim. Nova*, vol. 38, pp. S1-S7, 2015.
- [63] H. Furedi-Milhofer, "Spontaneous precipitation from electrolytic solutions," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 53, pp. 2041-2055, 1981.
- [64] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, and C. J. O'Connor, "Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles," *Chemical reviews*, vol. 104, pp. 3893-3946, 2004.
- [65] M. Quirino, M. Oliveira, D. Keyson, L. Neiva, J. Oliveira, and L. Gama, "Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do aluminato de zinco," *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 7, 2012.
- [66] G. Shen, Q. Wang, Z. Wang, and Y. Chen, "Hydrothermal synthesis of CeO<sub>2</sub> nano-octahedrons," *Materials Letters*, vol. 65, pp. 1211-1214, 2011.
- [67] Z. Luo, H. Li, H. Shu, K. Wang, J. Xia, and Y. Yan, "Synthesis of BaMoO<sub>4</sub> nestlike nanostructures under a new growth mechanism," *Crystal Growth and Design*, vol. 8, pp. 2275-2281, 2008.
- [68] M. Oliveira, M. Quirino, and L. Gama, "Influência do tempo na obtenção de catalisadores de céria pelo método hidrotérmico via energia de micro-ondas," *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 10, 2015.
- [69] Z. Xu, C. Li, P. Yang, C. Zhang, S. Huang, and J. Lin, "Rare earth fluorides nanowires/nanorods derived from hydroxides: hydrothermal synthesis and luminescence properties," *Crystal Growth & Design*, vol. 9, pp. 4752-4758, 2009.
- [70] M. J. C. De Oliveira, M. Quirino, L. Neiva, L. Gama, and J. Oliveira, "6. Síntese de óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) com alta área superficial por meio do método Hidrotérmico assistido por microondas," *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 6, 2011.
- [71] W. D. Kingery, H. Kent Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics* vol. 2.ed. New York: Wiley, 1976.
- [72] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *All Access Pack for Materials Science and Engineering: An Introduction 8E Set*. John Wiley & Sons, Incorporated, 2013.
- [73] Y. Dong, S. Hampshire, J.-e. Zhou, X. Dong, B. Lin, and G. Meng, "Mechanical strengthening of Sm-doped CeO<sub>2</sub> ceramics by 1mol% cobalt oxide for solid oxide fuel cell application," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 8402-8405, 2011.
- [74] Y. C. Dong, S. Hampshire, J. E. Zhou, and G. Y. Meng, "Synthesis and sintering of Gd-doped CeO<sub>2</sub> electrolytes with and without 1 at.% CuO doping for solid

- oxide fuel cell applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 5054-5066, Apr 2011.
- [75] R. Del Colle, R. N. Haneda, E. Longo, M. J. Godinho, and S. R. Fontes, "Método de impregnação química aplicado em tubos microporosos e membranas tubulares para a microfiltração de emulsões e suspensões de bactérias," *Cerâmica*, vol. 54, pp. 21-28, 2008.
- [76] M. Godinho, C. Ribeiro, E. Longo, and E. R. Leite, "Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods," *Crystal Growth & Design*, vol. 8, pp. 384-386, Feb 2008.
- [77] A. I. Y. Tok, F. Y. C. Boey, and X. L. S. Z. Dong, "Hydrothermal synthesis of CeO<sub>2</sub> nano-particles," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 190, pp. 217-222, 2007.
- [78] R. Srivastava, "Eco-friendly and morphologically controlled synthesis of porous CeO<sub>2</sub> microstructure and its application in water purification," *Journal of Colloid and Interface Science* vol. 348, pp. 600 - 607, 2010.
- [79] Y. Wang, J. Tian, C. Fei, L. Lv, X. Liu, Z. Zhao, *et al.*, "Microwave-assisted synthesis of SnO<sub>2</sub> nanosheets photoanodes for dye-sensitized solar cells," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 25931-25938, 2014.
- [80] S. Komarneni, "Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods," *Current Science*, vol. 85, pp. 1730-1734, Dec 25 2003.
- [81] C. Riccardi, R. Lima, M. Dos Santos, P. R. Bueno, J. A. Varela, and E. Longo, "Preparation of CeO<sub>2</sub> by a simple microwave + hydrothermal method," *Solid State Ionics*, vol. 180, pp. 288-291, 2009.
- [82] 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, pp. 218-227, 2010.
- [83] M. J. C. De Oliveira, M. Quirino, L. Neiva, L. Gama, and J. Oliveira, "Síntese de óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) com alta área superficial por meio do método Hidrotérmico assistido por microondas," *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 6, 2011.
- [84] J. Prado-Gonjal, R. Schmidt, J. Espindola-Canuto, P. Ramos-Alvarez, and E. Moran, "Increased ionic conductivity in microwave hydrothermally synthesized rare-earth doped ceria Ce<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>O<sub>2-(x/2)</sub>," *Journal of Power Sources*, vol. 209, pp. 163-171, Jul 1 2012.

- [85] P. J. Haines, *Thermal methods of analysis: principles, applications and problems*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [86] B. Z. Matović, D. M. Bučevac, M. Rosić, B. M. Babić, Z. D. Dohcević-Mitrović, M. B. Radović, *et al.*, "Synthesis and characterization of Cu-doped ceria nanopowders," *Ceramics International*, vol. 37, pp. 3161-3165, 12// 2011.
- [87] M. J. C. D. Oliveira, M. R. Quirino, and L. Gama, "Influência do tempo na obtenção de catalisadores de céria pelo método hidrotérmico via energia de micro-ondas " *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. v. 10, pp. 40 - 44 2015.
- [88] 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<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> powder synthesized by a glycine-nitrate-process," *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 11, pp. 176-183, 2010.
- [89] R. V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, M. Paulraj, K. Uma, M. López, C. P. Camurri, *et al.*, "Electrical and thermal properties of 10mol% Gd<sup>3+</sup> doped ceria electrolytes synthesized through citrate combustion technique," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 3, pp. 137-143, 2009.
- [90] L. A. Villas-Bôas and D. P. F. d. Souza, "Efeito da adição de óxido de cobalto na sinterização e propriedades elétricas da cerâmica Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> obtida a partir de nanopós," *Cerâmica*, vol. 60, pp. 285-290, 2014.

## ANEXO A

Média:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n n x_i}{n} \quad (14)$$

Desvio padrão:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (15)$$

Incerteza do Tipo A ( $\sigma_A$ ):

$$\sigma_A = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (16)$$

Incerteza do Tipo B ( $\sigma_B$ ):

- Incerteza instrumental da balança utilizada.

Incerteza do Tipo C ou Incerteza combinada:

$$\sigma_C = \sigma_A + \sigma_B \quad (17)$$