

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE  
NiO-YSZ-CeO<sub>2</sub> COM TRATAMENTO HIDROTHERMAL  
ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

LUCAS BATOCHI PINHEIRO

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca

**Versão Corrigida**  
Versão original disponível no IPEN

SÃO PAULO

2013

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca pela oportunidade oferecida e pela ótima orientação. Sua dedicação e afincos foram de grande motivação ao longo de todo o trabalho.

À CNPq pela bolsa de estudo concedida.

À Dra. Adriane Viana do Rosário pelo auxílio inicial dos experimentos.

À Shayenne e Natalia pela grande ajuda nas atividades em laboratório.

Ao Francisco Tabuti pela inestimável ajuda. Principalmente na preparação de amostras para microscopia.

Ao Prof. Flavio Machado de Souza Carvalho pela ajuda nos refinamentos Rietveld e de como utilizar o EXPGUI.

À Prof. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar, Rodrigo Arakaki e Dr. Walter Kenji pelo auxílio e consultoria durante a etapa de síntese.

Ao Prof. Dr. Reginaldo Muccillo pela assistência nas análises de microscopia.

Ao Prof. Dr. José Roberto Martinelli e Juliana pelas análises de EDX.

Aos Professores do CCCH pela auxílio contínuo em especial ao Prof. Estevam Vitorio Spinace.

À Alice pelo apoio e por sempre acreditar em mim.

Ao meu amigo Eraldo, pelas conversas, parceiro de bandeirão, partidas de tênis e principalmente pela ajuda acadêmica.

Aos colegas mais próximos de departamento Bruno, Mauro, Vinícios, Rodolfo, Roberta, Raphael.

A Jéssica, Bruna e Fernanda pela consultoria em assuntos burocráticos do IPEN.

Ao IPEN pela infra-estrutura fornecida, sem a qual este trabalho não seria possível.

Aos integrantes da banca examinadora, Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar e Dr. André Santarosa Ferlauto pela avaliação e contribuições neste trabalho.

A minha família e todas as pessoas próximas a mim, pelo incentivo durante todo este período.

# **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE NiO-YSZ-CeO<sub>2</sub> COM TRATAMENTO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

**Lucas Batochi Pinheiro**

## **RESUMO**

Neste trabalho foi avaliado o efeito de um tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO) nas propriedades estruturais, térmicas e elétricas de compósitos NiO-YSZ-CeO<sub>2</sub> sintetizados pelo método de coprecipitação de hidróxidos. Curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais simultâneas (TG/ATD) em conjunto com medidas de difração de raios X (DRX) mostraram que o tratamento HMO contribuiu para uma maior cristalização da fase hidróxido de níquel. A retração linear dos compactos durante o processo de sinterização foi observada por análise termomecânica (ATM) e os resultados obtidos indicaram uma maior sinterabilidade para as amostras submetidas ao tratamento HMO. Compactos cerâmicos foram sinterizados em forno convencional resistivo e micro-ondas. Estes compactos tiveram suas microestruturas analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e propriedades elétricas investigadas por espectroscopia de impedância (EI). As imagens de MEV apresentaram homogeneidade das fases presentes e grãos com tamanho submicrométrico. As medidas de EI mostraram que as amostras tratadas em sistema hidrotermal assistido por micro-ondas, apresentaram aumento de condutividade elétrica para temperaturas acima de 500 °C, independentemente do tipo de sinterização.

# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NiO-YSZ-CeO<sub>2</sub> COMPOSITES WITH MICROWAVE-ASSISTED HYDROTHERMAL TREATMENT**

**Lucas BatochiPinheiro**

## **ABSTRACT**

In the present work, it was evaluated the effects of a microwave-assisted hydrothermal (MWH) treatment on structural, thermal and electrical properties of NiO-YSZ-CeO<sub>2</sub> composites synthesized by hydroxide coprecipitation method. Simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis (TG/DTA) in conjunction with x-ray diffraction (XRD) measurements showed that MWH treatment contributed to enhanced nickel hydroxide crystallization. The linear shrinkage of the ceramic compacts was observed by thermomechanical analysis (TMA) and the results indicated a higher sinterability for the samples MWH-treated. The compacts were sintered in a conventional resistive and in a microwave furnace. This sintered compacts had their microstructure analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and electrical properties investigated by impedance spectroscopy (IS). The SEM images showed phase homogeneity and sub-micrometric grains with irregular shapes. The IS data revealed that the MWH-treated samples have a conductivity increase for temperatures above 500 °C regardless the sintering process.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Célula a Combustível de Óxido Sólido .....	1
1.1.1 Combustíveis Alternativos ao Hidrogênio em SOFC .....	5
1.1.2 Síntese do Cermet Ni-YSZ.....	7
1.2 Aquecimento por Micro-Ondas .....	8
1.2.1 Processamento de materiais por micro-ondas .....	13
2 OBJETIVOS .....	15
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	16
3.1 Síntese dos Compostos NiO-YSZ-CeO <sub>2</sub> .....	16
3.2 Caracterização.....	20
3.2.1 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial.....	20
3.2.2 Dilatometria.....	20
3.2.3 Densidade Aparente.....	20
3.2.4 Difração de Raios X.....	21
3.2.5 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva .....	22
3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	23
3.2.7 Propriedades Elétricas .....	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1 Análises Termogravimétrica e Térmica Diferencial Simultâneas.....	24
4.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva .....	32
4.3 Difractometria de Raios X.....	34
4.4 Dilatometria.....	49
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo .....	53
4.6 Medidas de Espectroscopia de Impedância.....	59
4.6.1 Compósitos - rota 1.....	60
4.6.2 Compósitos- rota 2.....	73
5 CONCLUSÕES .....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	82

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Fator de dissipação obtido para $\nu = 2,45$ GHz à temperatura ambiente, para solventes comumente utilizados em sínteses químicas.....	11
<b>Tabela 2:</b> Típicas energias de ligação.....	11
<b>Tabela 3:</b> Composição química obtida por EDX (massa%) dos elementos e óxidos constituintes (massa%) para os pós calcinados sintetizados pela rota 1.....	32
<b>Tabela 4:</b> Composição química obtida por EDX (massa%) e teor calculado dos óxidos (massa%) para os pós calcinados sintetizados pela rota 2.....	33
<b>Tabela 5:</b> Parâmetro de rede e densidade para as fases NiO, YSZ e CeO <sub>2</sub> de acordo com fichas cristalográficas JCPDS.....	36
<b>Tabela 6:</b> Tamanhos de cristalito calculados pela equação de Scherrer para os pós sintetizados pelas rotas 1 e 2, calcinados a 500 °C por 4 h.....	40
<b>Tabela 7:</b> Dados obtidos por refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X dos pós calcinados (500 °C por 4 h) para a rota 1.....	43
<b>Tabela 8:</b> Dados obtidos por refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X dos pós calcinados (500 °C por 4 h) para a rota 2.....	43
<b>Tabela 9:</b> Parâmetros de rede (Å) obtidos para amostras sinterizadas a 1200 °C por 3 h das rotas 1 e 2.....	47
<b>Tabela 10:</b> Tamanhos de cristalito calculados pela Equação de Scherrer para as amostras sinterizadas das rotas 1 e 2.....	48
<b>Tabela 11:</b> Densidade do corpo a verde ( $\rho_0$ ) e aparente ( $\rho$ ) dos compactos preparados com pó calcinado das rotas de síntese 1 e 2, utilizados para análises de dilatométrica.....	52
<b>Tabela 12:</b> Densidade teórica ( $\rho_T$ ) e sua relação com a densidade aparente ( $\rho$ ).....	53
<b>Tabela 13:</b> Densidades aparentes ( $\rho$ ) e teóricas ( $\rho_T$ ) dos compactos sinterizados a 1200 °C por 3 h, preparados com pós da rota 1.....	55
<b>Tabela 14:</b> Densidades aparentes ( $\rho$ ) e teóricas ( $\rho_T$ ) dos compactos sinterizados a 1200 °C por 3 h em forno convencional e micro-ondas, preparados com pós da rota 2.....	58
<b>Tabela 15:</b> Diâmetro ( $\Phi$ ), espessura ( $l$ ) e fator geométrico ( $k = S / l$ ) dos compactos sinterizados utilizados nas medidas de espectroscopia de impedância.....	60

<b>Tabela 16:</b> Energias de ativação (em eV) calculadas para as componentes de alta e baixa frequência (na faixa de temperatura 300 – 500 °C) e para a contribuição total. ....	68
<b>Tabela 17:</b> Energias de ativação ( $E_a$ ) sob fluxo de argônio para as amostras da rota 1.....	72
<b>Tabela 18:</b> Energias de ativação ( $E_a$ ) para os compactos da rota 2, sinterizados em forno convencional. ....	75
<b>Tabela 19:</b> Energias de ativação ( $E_a$ ) para compactos da rota 2 sinterizados em forno micro-ondas. ....	78

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Diagrama de síntese pelas rotas 1 e 2. ....18
- Figura 2:** Forno micro-ondas Panasonic HMO-100, 800 W, 2,45 GHz utilizado para o tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas. a) Detalhe da autoclave com o copo de Teflon inserido; b) Micro-ondas com a autoclave acoplada. ....19
- Figura 3:** Curvas termogravimétricas dos pós obtido por precipitação seletiva (CP), tratado termicamente em forno convencional (TC) e tratado em sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), sintetizados pela Rota 1 (NiO:YSZ:CeO<sub>2</sub> = 56:30:14 peso%). ....25
- Figura 4:** Curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais dos pós obtido por precipitação seletiva (CP), tratado termicamente em forno convencional (TC) e tratado em sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), sintetizados pela Rota 1 (NiO:YSZ:CeO<sub>2</sub> = 56:30:14 peso%). ....27
- Figura 5:** Curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais do pó  $\beta$ -Ni (OH)<sub>2</sub>. ....29
- Figura 6:** Curvas termogravimétricas dos pós obtido por coprecipitação (CP), tratado termicamente em forno convencional (TC) e tratado em sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), sintetizados pela Rota 2 (NiO:YSZ:CeO<sub>2</sub> = 60:20:20 peso%). ....30
- Figura 7:** Curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais dos pós obtido por coprecipitação (CP), tratado termicamente em forno convencional (TC) e tratado em sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), sintetizados pela rota 2 (NiO:YSZ:CeO<sub>2</sub> = 60:20:20 peso%). ....31
- Figura 8:** Difrátogramas de raios X dos pós obtido por precipitação seletiva (CP), tratado termicamente em forno convencional (TC) e tratado em sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), sintetizados pela rota 1. ....35

<b>Figura 9:</b> Difractogramas de raios X dos pós obtido por precipitação seletiva (CP), tratado termicamente em forno convencional (TC) e tratado em sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), sintetizados pela rota 1, calcinados a 500 °C por 4 h. ....	37
<b>Figura 10:</b> Difractogramas de raios X dos pós coprecipitados (CP), tratados termicamente em forno convencional (TC) e em sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), sintetizados pela rota 2.....	38
<b>Figura 11:</b> Difractogramas de raios X dos pós como preparado (CP), tratado termicamente em forno convencional (TC) e por sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), sintetizados pela rota 2, calcinados a 500 °C por 4 h.....	39
<b>Figura 12:</b> Refinamento Rietveld para os pós calcinados (500 °C por 4 h) das amostras .....	41
<b>Figura 13:</b> Refinamento Rietveld para os pós calcinados (500 °C por 4 h) das amostras .....	42
<b>Figura 14:</b> Difractogramas de raios X das amostras preparadas com os pós calcinados como preparado (CP), tratado em forno convencional (TC) e tratado por sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), provenientes da rota 1 e sinterizadas a 1200 °C, e da amostra de referência YSZ sinterizada a 1600 °C. ....	45
<b>Figura 15:</b> Difractogramas de raios X das amostras preparadas com os pós calcinados como preparado (CP), tratado em forno convencional (TC) e tratado por sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), provenientes da rota 2, sinterizadas a 1200 °C em forno convencional resistivo (a) e micro-ondas (b), e amostra de referência YSZ sinterizada a 1600 °C.....	46
<b>Figura 16:</b> Curvas de retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura dos compactos preparados com pós calcinados a 500 °C por 4 h das rotas 1 (a) e 2 (b). ....	50
<b>Figura 17:</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura, obtidas para compactos preparados com o pó CP (a) e HMO (b, c, d) da rota 1, sinterizados a 1200 °C por 3 h, em forno convencional resistivo.....	54

<b>Figura 18:</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura, obtidas para compactos da rota 2 preparados com pós CP (a, b), TC (c, d) e HMO (e, f) sinterizados a 1200 °C por 3 h em forno convencional resistivo.....	56
<b>Figura 19:</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura, obtidas para compactos da rota 2 preparados com pós CP (a, b), TC (c, d) e HMO (e, f) sinterizados a 1200 °C por 3 h em forno micro-ondas. ....	57
<b>Figura 20:</b> Diagramas de impedância medidos a 300 °C (a), 400 °C (b) e 450 °C (c) das amostras preparadas com pós obtido por precipitação seletiva (CP), tratamento térmico convencional (TC) e tratamento em micro-ondas (HMO) sintetizadas pela rota 1. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência. ....	61
<b>Figura 21:</b> Diagramas de impedância obtidos a 475 °C (a), 500 °C (b) e 525 °C (c) das amostras preparadas com pós obtido por precipitação seletiva (CP), tratamento térmico convencional (TC) e tratamento em micro-ondas (HMO) sintetizadas pela rota 1. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência. ....	63
<b>Figura 22:</b> Diagramas de impedância obtidos a 550 °C (a), 600 °C (b) e 700 °C (c) das amostras como preparada (CP), com tratamento térmico convencional (TC) e tratamento em micro-ondas (HMO) sintetizados pela rota 1. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência.....	65
<b>Figura 23:</b> Gráfico tipo Arrhenius da condutividade elétrica associada à componente de alta frequência (a), soma das componentes de frequência intermediária e baixa (b) e condutividade elétrica associada a todas as componentes (c) para as amostras da rota 1. As retas representam os ajustes lineares efetuados. ....	67
<b>Figura 24:</b> Diagramas de impedância sob argônio obtidos a 300 °C (a), 400 °C (b) e 500 °C (c) sob fluxo de argônio para amostras CP, TC e HMO sintetizadas pela rota 1. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência. ....	70

<b>Figura 25:</b> Diagramas de impedância obtidos a 600 °C (a) e 700 °C (b) sob fluxo de argônio para amostras CP, TC e HMO sintetizados pela rota 1. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência. ....	71
<b>Figura 26:</b> Gráfico tipo Arrhenius da condutividade elétrica total para amostras da rota 1 sob fluxo de argônio. As retas representam os ajustes lineares efetuados. ....	72
<b>Figura 27:</b> Diagramas de impedância obtido a 300 °C para amostras CP, TC e HMO sintetizados pela rota 2 e sinterizadas em forno convencional. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência. ....	73
<b>Figura 28:</b> Diagramas de impedância obtidos a 550 °C (a), 600 °C (b) e 700 °C (c) para amostras CP, TC e HMO sintetizadas pela rota 2. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência. ....	74
<b>Figura 29:</b> Gráfico tipo Arrhenius da condutividade elétrica total para os compactos da rota 2. As retas representam os ajustes lineares efetuados. ....	75
<b>Figura 30:</b> Diagramas de impedância obtidos a 300 ° para amostras CP, TC e HMO sintetizados pela rota 2 e sinterizadas em forno micro-ondas. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência. ....	76
<b>Figura 31:</b> Diagramas de impedância obtidos a 475 °C para as amostras CP, HMO (a) e TC (b) sintetizados pela rota 2 e sinterizadas em forno micro-ondas. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência. ....	77
<b>Figura 32:</b> Gráfico tipo Arrhenius da resistividade elétrica total para os compactos preparados pela rota 2 e sinterizados em forno micro-ondas. As retas representam os ajustes lineares efetuados. ....	78
<b>Figura 33:</b> Gráficos tipo Arrhenius da condutividade elétrica total dos compactos sinterizados em forno convencional resistivo e micro-ondas para as amostras CP (a), TC (b) e HMO (c) da rota 2. ....	79

## 1 INTRODUÇÃO

O progresso da humanidade está intrinsecamente ligado com a capacidade de manipulação de recursos energéticos [ 1 ]. Desta forma, para se manter este avanço é necessário suprir a crescente demanda energética, produzida em sua grande parte por fontes não renováveis e que causam grande impacto ambiental. Uma alternativa promissora para geração de energia é a célula a combustível, a qual utiliza hidrogênio para a produção de eletricidade, com alta eficiência de conversão e baixa emissão de poluentes [2].

O vasto número de técnicas de produção de hidrogênio possibilita a sua geração praticamente em qualquer ponto geográfico do planeta. Isto representa uma importante vantagem do uso deste vetor energético, pois uma das principais origens de tensões e conflitos entre nações é, justamente, pelo controle de reservas energéticas.

### *1.1 Célula a Combustível de Óxido Sólido*

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte diretamente a energia química de combustíveis em energia elétrica e calor. A conversão eletroquímica é feita com alta eficiência e baixo impacto ambiental [2]. Esta conversão compreende duas semi-reações eletroquímicas que ocorrem em eletrodos distintos, catodo e anodo, separados por um eletrólito apropriado. Este eletrólito, juntamente com a temperatura de operação e espécie iônica transportada, classifica o tipo de célula.

Dentre os diferentes tipos de célula, destacam-se dois tipos que têm sido objeto de intenso desenvolvimento nas últimas décadas:

i) as células a combustível de óxidos sólidos (SOFC, *solid oxide fuel cell*) que operam a altas temperaturas (acima de 500 °C), possuem eletrólito cerâmico e transportam íons  $O^{2-}$ ;

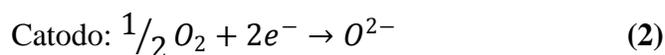
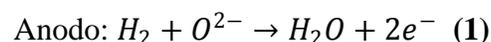
ii) as células combustível a membrana de troca protônica (PEM, *proton exchange membrane*), que operam em baixas temperaturas (< 100 °C), possuem eletrólito polimérico, usualmente à base de Nafion<sup>®</sup> e a espécie transportada são íons  $H_3O^+$  [3].

Em especial, a célula a combustível de óxido sólido apresenta alta eficiência, baixa emissão de poluente e flexibilidade de combustível [4, 5]. Todos os seus componentes são sólidos, o que em conjunto com a alta temperatura de operação, faz com que este tipo de célula exiba as seguintes vantagens em relação às demais: não necessidade de metais nobres como catalisadores; possibilidade de serem projetadas com diferentes configurações; alta cinética de reação devido à alta temperatura de operação, o que possibilita a conversão de hidrocarbonetos e alcoóis em hidrogênio; possibilidade de co-geração de eletricidade e calor.

A alta temperatura de operação, responsável por uma das principais vantagens da SOFC (flexibilidade de combustível) também impõe severas restrições na seleção de materiais. Neste dispositivo, é necessário que todos os componentes possuam estabilidade química a altas temperaturas e coeficientes de expansão térmica compatíveis para se evitar tensões mecânicas [4].

A SOFC é alimentada continuamente por um combustível no anodo (eletrodo negativo) e um oxidante (eletrodo positivo). Por razões práticas, o oxidante e combustível mais utilizados são, respectivamente, o oxigênio e hidrogênio. O primeiro está amplamente disponível no ar atmosférico, já o segundo pode ser obtido por diversas maneiras, como eletrólise e transformações químicas de combustíveis fósseis e renováveis [2].

O hidrogênio em contato com o anodo é oxidado, liberando elétrons para o circuito externo. No cátodo, o gás oxidante é reduzido, capturando estes elétrons. O eletrólito, situado entre os dois eletrodos, atua como condutor dos íons  $O^{2-}$  do catodo para o anodo. O conjunto anodo-eletrólito-catodo é chamado de célula unitária. As reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos são expressas por:



O material comumente utilizado como eletrólito é a zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria (YSZ). A adição da ítria aumenta a condutividade iônica da zircônia pela formação de vacâncias de oxigênio e a estabiliza a estrutura cúbica em temperatura ambiente até sua temperatura de fusão (2680 °C) [4]. O eletrólito serve como barreira física entre o gás combustível do anodo e o oxidante do catodo; portanto, deve ser denso. Para os elétrons gerados por reações eletroquímicas no anodo percorrerem o circuito externo, é necessário que

o eletrólito bloqueie a corrente eletrônica. A YSZ, utilizada como eletrólito em SOFC, necessita de altas temperaturas ( $> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para atingir valores de condutividade iônica que resultem numa potência satisfatória de operação. Neste sentido, materiais alternativos vêm sendo pesquisados para se tentar reduzir a temperatura de operação da SOFC. Eletrólitos à base de céria, em geral dopados com outras terras raras, são uma opção promissora, porém ainda não foram atingidos todos os critérios para sua utilização comercial [6].

A dificuldade de seleção de materiais componentes e os processos de degradação ativados termicamente nas SOFCs motivam a redução de temperatura de operação destas células, pois isto pode aumentar sua vida útil, ampliar a seleção de materiais e reduzir o custo geral de fabricação [7]. A diminuição de temperatura implica também em ciclos de acionamento/desligamento mais rápidos, sendo que o desligamento limita drasticamente a aplicação de SOFC como fonte energética portátil [8]. Outro fator importante para a redução de temperatura é maximizar a eficiência teórica. Por ser um dispositivo eletroquímico, sem combustão interna, sua eficiência teórica não é limitada pelo ciclo de Carnot [4], o que faz com este valor aumente com a diminuição da temperatura [8]. Isto pode ser melhor observado matematicamente por meio da equação de eficiência teórica ( $\eta$ ) de um processo de produção de energia eletroquímica [3]:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} \quad (4)$$

onde  $\Delta H$  é a entalpia da reação,  $T\Delta S$  a energia indisponível ao sistema (que não pode ser convertida em trabalho) e  $\Delta G$  a energia livre de reação, que decresce com o aumento da temperatura.

Manganitas de lantânio ( $\text{LaMnO}_3$ ) são os materiais convencionalmente utilizados como catodo em SOFC, pois apresentam características adequadas aos requerimentos deste componente, destacando-se: condutividade mista, estabilidade química em altas temperaturas e atividade catalítica para a reação de redução para oxigênio [4]. Além destes fatores, o material utilizado como eletrólito influencia diretamente na seleção dos eletrodos, pois devem apresentar coeficiente de expansão térmica próximos e boa compatibilidade química, sem formação de novas fases isolantes. A condutividade eletrônica do  $\text{LaMnO}_3$  pode ser elevada pela dopagem com Sr ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) [9], resultando em um melhor desempenho de operação da célula. O catodo deve ser poroso, para permitir o transporte do gás oxidante aos sítios

reativos. A baixa atividade para redução eletroquímica do oxigênio em temperaturas intermediárias (500 °C – 700 °C) dos catodos tradicionais é um fator importante para se investigar novos materiais. Resultados promissores têm sido obtidos para compostos alternativos, como por exemplo, o  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$  [10] e o  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  [11].

O anodo da SOFC deve ser constituído de um material que possua alta atividade catalítica para reação eletroquímica de oxidação do combustível e elevada condução mista para o transporte dos elétrons ao circuito externo e aumento da área ativa de reação dos íons  $\text{O}^{2-}$  provenientes do eletrólito. Semelhante ao catodo, o anodo deve possuir compatibilidade química e física com o eletrólito e estrutura porosa para o transporte do gás combustível. O material tradicionalmente utilizado é o compósito cerâmica-metal (cermet) Ni-YSZ [4]. O níquel é responsável pelo transporte eletrônico, sendo escolhido por sua atividade catalítica para oxidação do hidrogênio e relativo baixo custo [12]. A matriz cerâmica de YSZ possui as funções de: i) evitar a sinterização do Ni durante a operação da célula a combustível; ii) reduzir a diferença dos coeficientes de expansão térmica do Ni e do eletrólito; e iii) estender a região de contorno da tripla fase reacional, fornecendo trajetórias para os íons oxigênio [13]. A condução eletrônica do compósito é dependente da concentração relativa de Ni, que deve ser superior ao limite de percolação, usualmente  $\geq 30$  vol% [4]. Este limiar de percolação é influenciado por muitos fatores, como porosidade, tamanho de poro, distribuição de tamanho de partícula e contiguidade de cada componente [14]. Uma maior dispersão da fase metálica na matriz cerâmica, geralmente, resulta em uma diminuição deste limite de percolação [15]. Apesar do bom desempenho, os anodos de Ni-YSZ possuem algumas desvantagens que estimulam a busca por anodos alternativos, como intolerância ao contaminante enxofre, baixa resistência a ciclos redox e segregação de partículas de Ni [16]. Alguns exemplos de outros materiais utilizados como anodo em SOFC são Co, Ru, Cu ou Pd dispersos em uma matriz cerâmica de YSZ ou céria dopada com Sm ou Gd [4], e óxidos com estrutura do tipo perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) dopados com metais de transição, como  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  [17].

Para se atingir altas potências é necessário o empilhamento de várias células unitárias. Muitos arranjos já foram propostos com diferentes geometrias, densidade de potência e método de selamento [4]. Dentre as configurações mais desenvolvidas e comercializadas têm-se a tubular e a planar, esta última podendo ser construída suportadas no

anodo ou no eletrólito [4]. O componente suporte é o que possui a maior espessura e que confere estabilidade mecânica à célula unitária [4]. O suporte no anodo é interessante para o projeto de SOFCs operando com menores temperaturas, devido à espessura reduzida do eletrólito ( $\leq 10 \mu\text{m}$ ) [13]. O contato (elétrico e físico) entre estas diversas células unitárias é feito pelo interconector que também é responsável por distribuir os fluxos dos gases nas superfícies dos eletrodos. Deve ser denso para evitar mistura de gases do anodo e catodo, quimicamente estável em atmosfera oxidante e redutora. É o componente da SOFC que possui critérios mais rigorosos de escolha. Em células suportadas pelo anodo o material atualmente utilizado são ligas metálicas de cromo e aços inoxidáveis ferríticos [13]. Por outro lado, nas SOFCs suportadas no eletrólito, com temperatura de operação  $> 800 \text{ }^\circ\text{C}$ , poucos materiais são capazes de atender aos requisitos impostos e a escolha do interconector é limitada a compostos da família  $\text{LaCrO}_3$ .

### ***1.1.1 Combustíveis Alternativos ao Hidrogênio em SOFC***

A SOFC possui grande potencial para uso de diferentes combustíveis (flexibilidade de combustível) devido à alta temperatura de operação e a espécie transportada pelo eletrólito (ânions  $\text{O}^{2-}$ ), capazes de oxidar virtualmente qualquer tipo de combustível [8]. Portanto, as SOFCs são particularmente interessantes para oxidação direta ou reforma interna do etanol [18], um combustível estratégico do ponto de vista nacional [19].

Entretanto, o anodo tradicional de Ni-YSZ, quando alimentado com hidrocarbonetos ou alcoóis, apresenta deposição de carbono nos sítios ativos do Ni, resultando em uma rápida degradação da célula [20]. Basicamente, três estratégias podem ser empregadas para o desenvolvimento de SOFCs:

i) Adição de vapor d'água em excesso no combustível. Evitando assim as condições termodinamicamente favoráveis à deposição de carbono, porém reduzindo a eficiência global da SOFC [21];

ii) Anodos alternativos. Já foi relatado que a deposição de carbono pode ser evitada em anodos à base de céria, utilizando-se cobre em substituição ao níquel [22, 23]. O cobre funciona como condutor eletrônico e a céria devido a sua alta taxa de transferência de oxigênio mantém a superfície do metal livre de carbono [24].  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  se mostrou resistente a deposição de carbono quando o combustível utilizado é metano [25]. Operando

com etanol, o compósito Cu-CeO<sub>2</sub>-ScSZ (zircônia estabilizada com escândia), apresentou performance estável por 50 h [ 26 ]. Especificamente para SOFCs operando a baixas temperaturas (600 °C) o composto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,85</sub>(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>0,15</sub> não apresentou deposição de carbono quando alimentado com butano [27]. Vários outros compostos têm sido apontados como potenciais substitutos do cermet de Ni, como por exemplo o LaSrCrMnO [28] e o SrMgMoO [29]. O uso de um óxido com condutividade mista é particularmente interessante, pois normalmente os óxidos não são ativos para os depósitos de carbono. Entretanto, estes materiais não têm atingido o mesmo desempenho dos cermets de Ni, apresentando baixos valores de condutividade elétrica e menor atividade catalítica para oxidação dos combustíveis;

iii) Camada catalítica. O uso de uma camada catalítica sobre o anodo convencional de Ni-YSZ, separando em duas camadas anódicas as funções a) catalítica, para quebra do combustível primário e b) condutividade elétrica e atividade eletroquímica de oxidação do hidrogênio [30]. Esta técnica foi originalmente utilizada com o combustível propano e a camada catalítica de Ru-CeO<sub>2</sub> [30]. A camada catalítica possui a função de converter o combustível primário, por exemplo, um hidrocarboneto como o metano ou um álcool, em hidrogênio. Desta forma, a camada anódica de Ni-YSZ não entra em contato direto com o combustível primário. Esta estratégia possui a vantagem de se manter o anodo de Ni-YSZ, até hoje considerado como “estado da arte” para anodos de SOFC. Utilizando-se metano como combustível, resultados mostraram um bom desempenho de operação com camada catalítica de CeO<sub>2</sub>-Ir [31]. Um bom desempenho para longos períodos de duração, com a célula sendo alimentada com etanol, foi obtido utilizando-se uma camada catalítica de Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub>-Ir (0,1 % em peso) [ 32 ]. Esta configuração necessita a otimização das microestruturas e composições das camadas anódicas para se obter células de alto desempenho. Um ponto relevante é que a camada catalítica adicionada do anodo, composta usualmente de um suporte cerâmico — à base de CeO<sub>2</sub>, por exemplo — com adição em quantidades relativamente pequenas de um metal catalítico, tem função exclusivamente catalítica, sendo uma camada isolante ou com baixa condutividade elétrica, dificultando a coleção da corrente produzida pela célula. Outro tópico importante relacionado com o uso de uma camada catalítica é a possibilidade do modo de operação chamado de reforma interna gradual [20, 31]. Este modo de operação consiste em utilizar a água proveniente da oxidação eletroquímica do H<sub>2</sub> no anodo, como reagente à reação de reforma do combustível primário na

camada catalítica. Desta forma não necessitando de adição de água no combustível. Os trabalhos citados usando as camadas à base de céria-Ir [31, 32] são exemplos de células operando neste modo por centenas de horas.

### ***1.1.2 Síntese do Cermet Ni-YSZ***

O método mais simples e comum de fabricação para o cermet Ni-YSZ é mistura mecânica de pós de NiO e YSZ [33]. Esta mistura mecânica dos pós é uma técnica de reação de estado sólido, possuindo as desvantagens de baixo grau de homogeneidade química e microestrutural, possível introdução de impurezas ao produto cerâmico durante eventual moagem e necessidade de tratamentos térmicos a altas temperaturas. Porém, a pronta disponibilidade dos precursores óxidos, a simplicidade do método e o baixo custo em escala industrial são aspectos vantajosos deste tipo de rota [34].

Comparativamente, rotas químicas de síntese apresentam maior pureza do produto final, elevada homogeneidade química e partículas com tamanho reduzido [34]. Síntese por mistura líquida [35], combustão [36, 37, 38], sol-gel [39] e coprecipitação [40, 41, 42, 43], são exemplos de rotas de síntese químicas para o cermet Ni-YSZ relatadas na literatura.

Particularmente, o método de coprecipitação consiste usualmente na adição de uma solução contendo os cátions desejados a uma solução precipitante contendo íons hidroxila, de forma que o pH da solução exceda o limite de solubilidade dos hidróxidos referentes aos cátions em solução. Quando este limite é atingido ocorre à precipitação simultânea (ou coprecipitação) dos hidróxidos, depositando-se no fundo do recipiente por ação gravitacional [44]. A formação dos precipitados é de grande complexidade e envolve o processo de nucleação e crescimento de cristal. Uma vez que o núcleo cristalino é formado, inicia-se o crescimento cristalino por meio de difusão dos íons para a superfície, onde são depositados. Este crescimento ocorre continuamente até a eliminação da supersaturação do material precipitante, alcançando-se assim o equilíbrio da solução [45].

Destacam-se as seguintes vantagens do método de coprecipitação: i) um alto grau de concentração é possível; ii) proporciona a fabricação de pós em escala de mg até escala industrial; iii) é um processo simples, que não envolve etapas de tratamento térmico; iv) este método pode ser utilizado como uma técnica de separação (precipitação fracionária), sendo um processo energeticamente menos custoso que outras técnicas (como extração por

solvente). A principal desvantagem desta técnica é a demora do processo de separação do precipitado da solução, que é feita por processos físicos de filtração ou centrifugação com subsequente lavagem do material [46].

Muitos fatores podem afetar a forma das partículas que constituem o precipitado, como a taxa de precipitação, a solubilidade dos sólidos formados, temperatura, tempo de digestão, solvente utilizado, pH e agitação da solução. Estes parâmetros podem ser configurados de forma a se obter compósitos com elevada homogeneidade e reduzido tamanho de partícula [47].

### ***1.2 Aquecimento por Micro-Ondas***

Um tipo de tecnologia que pode afetar diretamente os métodos de síntese por rotas químicas é o uso de energia micro-ondas. Este tipo de energia vem sendo empregada em muitos estudos de reações químicas e em geral favorece a cinética de reação e conseqüentemente o rendimento químico [48, 49]. O aquecimento por micro-ondas exibe efeitos térmicos únicos, além de uma taxa de aquecimento muito superior às taxas alcançadas por aquecimento convencional. Métodos de síntese modificados com aquecimento assistido por micro-ondas vêm sendo estudados, como no método de combustão [50, 51, 52] e tratamento hidrotermal [53, 54, 55]. Os resultados obtidos em geral mostram que há uma distribuição de tamanho de partículas mais estreita e uma melhor homogeneidade do produto final. O tempo de síntese também é alterado, podendo passar de horas (quando em aquecimento convencional) para minutos [48].

Dentre os métodos de síntese mais estudados em conjunto com energia micro-ondas, destaca-se o hidrotermal, definido como um processo que se utiliza de reações de fase em meio aquoso, a elevada pressão ( $> 1$  atm) e temperatura ( $> 25$  °C), para cristalizar materiais cerâmicos diretamente de soluções à base de água [56]. Quando outro solvente é utilizado para formação da solução, este processo é denotado por síntese solvotermal.

Além de sínteses de pós cerâmicos, o método hidrotermal é utilizado para: crescimentos de cristais; processamento de blocos de cimento; síntese de fases hidroxiladas e hidratadas; sinterização de material cerâmico; formação de recobrimento de carbono e decomposição de poluentes orgânicos [57]. A microestrutura do material resultante é controlada por meio dos parâmetros de síntese, como pH da solução, temperatura e tempo de aquecimento.

Embora a técnica por hidrotermal seja um método já bem estabelecido para sínteses de muitos materiais, a cinética de reação é lenta, o que a princípio motivou sua aplicação em conjunto com o aquecimento por micro-ondas. O método hidrotermal assistido por micro-ondas leva a um aquecimento mais rápido à temperatura de tratamento, aumento da cinética de reação em até duas ordens de magnitude (estes dois fatores contribuem para uma economia de tempo e energia), possibilidade de formação de novas fases e cristalização seletiva [58].

As micro-ondas são definidas como radiação eletromagnética não ionizante de frequência entre 0,3 GHz e 300 GHz. Sua geração por dispositivos eletrônicos é feita por tubos de vácuo, sendo que os mais comumente utilizados são magnetrons e válvulas termoiônicas. Esta última possui a funcionalidade de gerar micro-ondas numa larga faixa de seu espectro, enquanto o magnetron é capaz de gerá-las apenas numa frequência fixa. Por ser utilizado em fornos micro-ondas caseiros, portanto possuindo uma produção em massa, o magnetron é a fonte de menor custo disponível, e gera as micro-ondas de forma eficiente e confiável [59]. Como a banda de micro-ondas está entre as frequências de rádio comum e infravermelho, muitos serviços se utilizam deste espectro para seu funcionamento, como telefones celulares, radares e satélites de comunicação [60]. O órgão regulador de telecomunicações e radiodifusão do Estados Unidos, *Federal Communications Commission* (Comissão Federal de Comunicações), procurou estipular bandas de operação de fornos micro-ondas não conflitante com faixas já utilizadas em comunicações, baseando-se também na funcionalidade para qual o forno micro-ondas foi inicialmente desenvolvido (aquecimento de alimentos). Desta forma, levando-se em consideração também o custo de fabricação, foi adotada a frequência de 2,45 GHz como padrão para fornos micro-ondas. Posteriormente ao seu advento é que ele foi empregado para uso científico, e como consequência deste fato, empregaram-se inicialmente nos laboratórios de pesquisas fornos micro-ondas de uso doméstico e de baixo custo, operando em 2,45 GHz. Desta forma esta frequência de operação passou a se tornar a padrão para estudos científicos envolvendo aquecimento por micro-ondas [61].

O aquecimento de um material por micro-ondas ocorre pela energia transferida durante a interação do campo eletromagnético com a matéria. Esta interação, em nível molecular provoca uma rotação de dipolo, e devido a uma resistência interna a esta rotação, uma parte da energia é dissipada em forma de calor [60]. A habilidade de um material em

converter energia eletromagnética em calor é quantificada pela grandeza dielétrica “fator de dissipação” ( $\tan\delta$ ), definida como  $\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ , sendo  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  a parte real e imaginária respectivamente da permissividade dielétrica ( $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ ), ambas variando com a temperatura e comprimento de onda da radiação incidente. A constante dielétrica ( $\varepsilon'$ ) determina a resposta de polarização à radiação eletromagnética, enquanto que o fator de perda dielétrica ( $\varepsilon''$ ) expressa a potência dissipada pela reorientação dos dipolos. Um material com  $\tan\delta = 0$  é completamente transparente à irradiação por micro-ondas, já um perfeito absorvedor possui  $\tan\delta = \infty$ . Na prática um material com  $\tan\delta$  próxima de 1 já pode ser considerado um ótimo absorvedor [62].

Há um segundo mecanismo de aquecimento por micro-ondas de grandeza relevante em pH acima de 12,5 aproximadamente [48]. Este mecanismo é chamado de condução iônica, no qual calor é gerado devido à perda de energia por fricção, recorrente da migração de íons dissolvidos quando sob ação de um campo eletromagnético [63].

O fator de dissipação não reflete a real eficiência de aquecimento de um material por micro-ondas, há muitos outros fatores que influenciam este processo, como o calor específico (que varia com a temperatura), entalpia de vaporização (que varia com a pressão) e o poder de penetração da micro-onda na substância em questão (relacionado com o comprimento de onda) [62].

A Tabela 1 apresenta o fator de dissipação de alguns solventes obtidos à temperatura ambiente para micro-ondas com frequência 2,45 GHz.

**Tabela 1:** Fator de dissipação obtido para  $\nu = 2,45$  GHz à temperatura ambiente, para solventes comumente utilizados em sínteses químicas [64].

Solvente	Fator de dissipação ( $\tan \delta$ )
Água	0,123
Etanol	0,941
Acetona	0,054
Metanol	0,659

É interessante notar que a água não possui um dos maiores valores de  $\tan \delta$  quando comparada com demais solventes, cujo valor de 0,123 é considerado um absorvedor médio [64]. De fato, a frequência para máximo valor de  $\tan \delta$  para água à temperatura ambiente se dá em  $\nu = 18$  GHz, com  $\tan \delta \sim 0,400$  [65].

A energia associada a uma onda eletromagnética pode ser calculada pela equação de De Broglie ( $E = h/\nu$ ), resultando em  $E \sim 0,0016$  e V (ou  $\sim 1$  kJ/mol) para uma frequência igual a 2,45 GHz. Típicas energias de ligação atômicas são exibidas na Tabela 2. Nota-se que a energia associada da micro-onda não possui intensidade suficiente para romper ligações químicas (geralmente da ordem de 100 kJ mol<sup>-1</sup>). Logo, inicialmente esperam-se apenas efeitos térmicos devido ao aquecimento por micro-ondas. Entretanto, há indícios na literatura de fenômenos não térmicos, porém ainda sem evidências conclusivas [66].

**Tabela 2:** Típicas energias de ligação [67].

Ligação	E (kJ mol <sup>-1</sup> )
H-H	432
H-C	411
H-O	459
C-C	346
O-O	142

Durante o aquecimento por micro-ondas é possível observar nas amostras irradiadas eventos térmicos que não ocorrem por aquecimento convencional. Estes efeitos específicos são os mecanismos responsáveis pelas diferenças observadas em processos térmicos (como síntese ou sinterização), que se utilizam deste tipo de aquecimento. O primeiro destes efeitos específicos do aquecimento por micro-ondas é a inversão dos gradientes de temperatura, ocasionando uma inversão no sentido de transferência de calor no interior da amostra [60, 62]. Isto faz com que o material irradiado se aqueça de dentro para fora. Este processo de aquecimento é mais eficiente que a transferência de calor por condução em aquecimentos convencionais, pois não depende da condutividade térmica de materiais existentes entre a fonte de calor e a amostra, evitando assim, desperdício de calor. Uma das consequências deste efeito é uma rápida taxa de aquecimento, virtualmente instantânea, que não é possível de ser alcançada convencionalmente. Quando as micro-ondas cessam, a transferência de calor termina simultaneamente, restando apenas calor latente. Como o calor é produzido no próprio material irradiado, o aquecimento é mais homogêneo e volumétrico [61].

Outra consequência deste aquecimento de dentro para fora é o superaquecimento de solventes [62,68]. Este fenômeno é definido como o aquecimento de um líquido a temperaturas acima de seu ponto de ebulição. Este efeito durante o aquecimento por micro-ondas pode ser explicado pelo fluxo de calor presente no líquido, que se comporta de forma diferente quando comparado ao aquecimento convencional, pelo fato das paredes do recipiente estarem numa temperatura abaixo à do interior do líquido [69].

Um parâmetro importante durante sínteses químicas é o aumento da taxa de reação ( $k$ ). A equação de Arrhenius ( $k = Ae^{-E_a/RT}$ ) relaciona esta taxa ( $k$ ) com a temperatura ( $T$ ). É possível notar que haverá um aumento natural de  $k$  quando o sistema for aquecido por micro-ondas, devido à alta taxa de aquecimento. Porém, este parâmetro isoladamente não é suficiente para explicar os aumentos da taxa de reação observados experimentalmente [48]. Acredita-se que a quantidade de energia fornecida ao sistema devido à alta potência associada às micro-ondas possa ser o fator responsável [64]. Durante a síntese de compostos do tipo II-VI e III-V, este ganho na taxa de reação foi atribuído a um aquecimento mais homogêneo das reações devido ao aquecimento volumétrico do material pelas micro-ondas, que diminui gradientes térmicos [70].

### ***1.2.1 Processamento de materiais por micro-ondas***

A tecnologia de aquecimento por micro-ondas é empregada não só na síntese de materiais, mas em uma vasta gama de processamentos, como: i) remediação de lixo ambiental, por meio de recuperação de metais preciosos em placas de circuito integrado [61]; ii) conexão de materiais cerâmicos para engenharia, sem o uso de camadas intermediárias [61, 71]; iii) esterilização de alimentos [72]; e iv) decomposição de PVC [73].

Ao lado do processamento de alimentos, o processamento de cerâmicas é onde a tecnologia micro-ondas vem sendo mais amplamente utilizada [74], em especial na sinterização. O aquecimento mais rápido e volumétrico leva a um maior controle microestrutural e uma maior densificação [75]. Especificamente na área de SOFC, já foi reportada na literatura a sinterização em micro-ondas para fabricação de anodos [76] e eletrólitos [77].

Cerâmicas usualmente possuem um baixo fator de perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) [76] à temperatura ambiente, o que contribui para um baixo fator de dissipação ( $\tan\delta$ ). Para se elevar suas temperaturas por irradiação micro-ondas é necessário primeiramente um aquecimento pelo método convencional, até as cerâmicas atingirem  $\tan\delta$  suficiente para início do aquecimento por perda dielétrica. Este “pré-aquecimento” é feito por meio de um material chamado de susceptor, que deve possuir a propriedade de ser um ótimo absorvedor de micro-ondas a temperaturas baixas. O material mais utilizado como susceptor para fornos micro-ondas a 2,45 GHz é o carbetto de silício (SiC) [78]. Quando o forno micro-ondas é ligado, inicialmente apenas o susceptor de SiC é aquecido. Por condução, o calor do susceptor é transferido ao material cerâmico a ser sinterizado (que geralmente se localiza sob o material susceptor), que passa a ser aquecido cada vez mais pelas micro-ondas à medida que sua temperatura aumenta. Pode-se dizer que a sinterização de material cerâmico por micro-ondas é na verdade uma sinterização híbrida, uma vez que há o calor dielétrico pelo efeito de rotação de dipolo e o convencional transmitido por condução pelo susceptor.

O uso de um suporte susceptor, sob o qual é colocado o material a ser sinterizado, pode ser substituído por meio de sua adição na própria composição do compacto. Um exemplo de uso desta substituição é na sinterização de diboreto de zircônio ( $ZrB_2$ ), ao qual é adicionado carbetto de boro ( $B_4C$ ) no pó cerâmico antes da compactação (4 % em peso). O

carbeto de boro é um excelente material susceptor e incorporado ao compacto de  $ZrB_2$ , auxilia em seu aquecimento por micro-ondas e ajuda na sinterização [79].

## **2 OBJETIVOS**

Estudar o efeito do tratamento hidrotérmal assistido por micro-ondas em compósitos NiO-YSZ-CeO<sub>2</sub> sintetizados pelo método de coprecipitação de hidróxidos e avaliar seu efeito nas propriedades como fases, densificação, microestrutura e propriedades elétricas de corpos cerâmicos sinterizados em fornos resistivo e de micro-ondas.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo descreve o procedimento de síntese dos compostos estudados e as técnicas utilizadas em suas caracterizações.

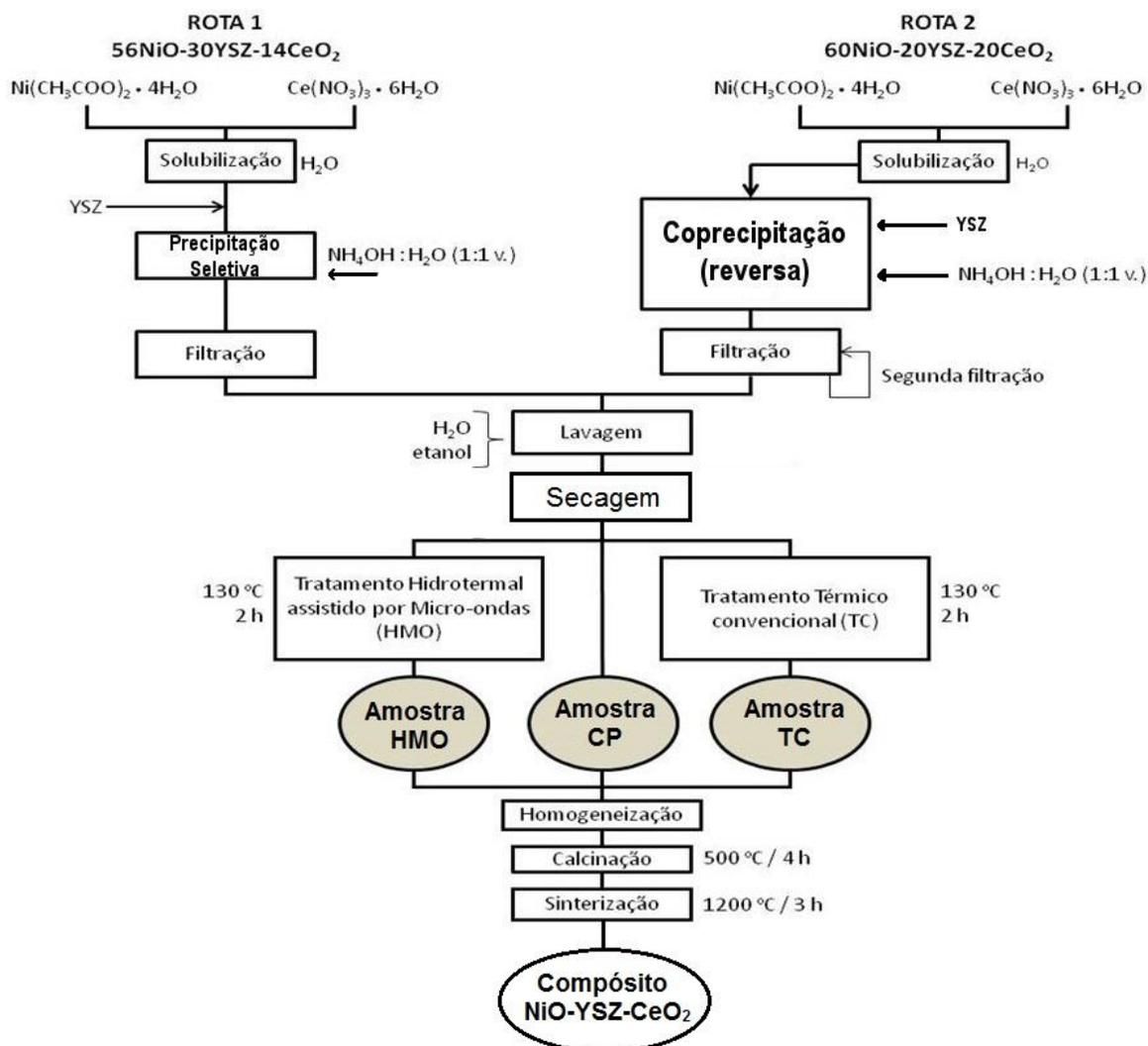
#### 3.1 Síntese dos Compostos NiO-YSZ-CeO<sub>2</sub>

Compostos de NiO-YSZ-CeO<sub>2</sub> com composições nominais de 56:30:14 e 60:20:20 (peso%) foram sintetizadas pelo método de coprecipitação de hidróxidos utilizando-se NH<sub>4</sub>OH (Vetec) como agente precipitante. Os materiais precursores foram Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Aldrich, ≥ 99%), Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich, ≥ 99%) e ZrO<sub>2</sub>:8 mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tosoh, ≥ 99%). Cada composição foi preparada por uma rota de síntese distinta:

**Rota 1** - Composto NiO:YSZ:CeO<sub>2</sub> = 56:30:14 (peso%). Inicialmente proporções adequadas de Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O foram dissolvidas em água destilada (em quantidade para se atingir uma concentração do íon Ni<sup>2+</sup> de 0,1 mol L<sup>-1</sup>) sob contínua agitação magnética, obtendo-se uma solução homogênea, na qual foi adicionado o pó ZrO<sub>2</sub>:8 mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta suspensão resultante foi aquecida a 95 °C sob contínua agitação magnética, e nestas condições, foi adicionado lentamente a solução precipitante NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O (1:1 em volume) até a estabilização do pH em 9,5, ocorrendo assim uma precipitação seletiva. A suspensão foi mantida nestas condições de pH, temperatura e agitação por 30 minutos.

**Rota 2** - Composto NiO:YSZ:CeO<sub>2</sub> = 60:20:20 (peso%). Proporções adequadas de Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O foram dissolvidas em água destilada (de forma a se obter [Ni<sup>2+</sup>] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>) sob contínua agitação magnética, obtendo-se uma solução homogênea, de forma semelhante à Rota 1. Esta solução contendo os sais de níquel e cério foi aquecida a 95 °C sob agitação magnética, e então foi adicionada lentamente a uma solução precipitante contendo o pó ZrO<sub>2</sub>:8 mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, também sob agitação magnética. A solução precipitante utilizada foi NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O (1:1 em volume). O pH da suspensão obtida foi ajustado em 9,5 com NH<sub>4</sub>OH. O volume do sobrenadante da suspensão resultante foi dobrado por adição de água destilada, permanecendo sob agitação e aquecimento até a evaporação desta quantidade extra de água destilada adicionada.

A Figura 1 mostra um diagrama das duas rotas de síntese. Elas diferem basicamente no modo de adição da solução precipitante. Na Rota 1 a solução precipitante é adicionada à solução que contém os sais de níquel e cério, ocasionando uma precipitação seletiva, enquanto na Rota 2 ocorre o contrário, a solução contendo os sais é adicionada à solução precipitante, ocorrendo o processo de coprecipitação. A precipitação de um metal ocorre quando a concentração das espécies que participam da reação de precipitação excede seu produto de solubilidade. Pela Rota 1, o pH da solução que contém os sais de níquel e cério é elevado gradualmente, pela adição da solução precipitante, desta forma o produto de solubilidade dos sais não são excedidos simultaneamente. Já pela Rota 2, a solução com os sais de níquel e cério é inserida na solução precipitante, o que faz com que os produtos de solubilidades dos dois metais sejam atingidos simultaneamente, assim evitando uma possível segregação dos produtos precipitados. O método de coprecipitação pela rota 2 costuma ser denotado na literatura por método de coprecipitação reversa [47].



**Figura 1:** Diagrama de síntese pelas rotas 1 e 2.

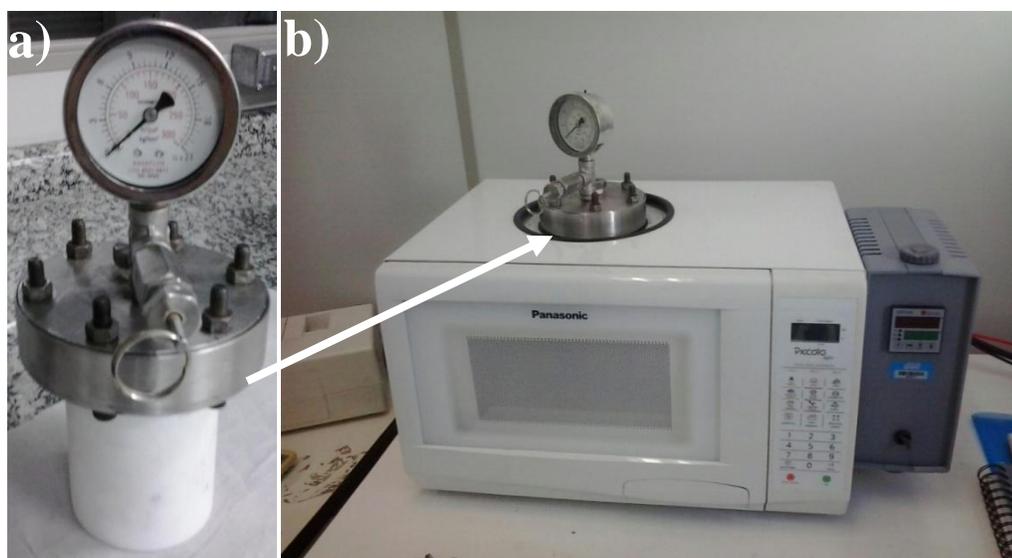
Em ambos os métodos de síntese o produto obtido é uma suspensão, contendo o material precipitado e o pó de YSZ. Esta suspensão é filtrada a vácuo e em seguida lavada com água destilada e etanol (200 mL cada), para remoção dos íons  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_4^-$  e  $\text{CH}_3\text{COO}^{2-}$ . O filtrado da rota 2 foi refiltrado antes da etapa de lavagem. Os pós obtidos foram tratados termicamente por dois métodos distintos:

i) Tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO). O pó é colocado num recipiente de teflon juntamente com água destilada. O recipiente é inserido numa autoclave e acoplado a um sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (Panasonic HMO-100, 800 W, 2,45 GHz – vide Figura 2). O conjunto é aquecido a 130 °C por 2 h com rampa de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . A pressão média resultante foi de ~ 1,4 atm.

ii) Tratamento térmico convencional (TC). O pó é inserido numa estufa previamente aquecida a 130 °C permanecendo nesta temperatura por 2 h.

Ambos os materiais, HMO e TC foram comparados com o pó sem tratamento térmico, obtido após a etapa de lavagem e secagem, denotado pela sigla (CP).

Os pós foram homogeneizados em almofariz de ágata e calcinados a 500 °C ao ar por 4 h com rampa de 5 °C min<sup>-1</sup> (forno EDG, EDGP10P-S). Compactos cerâmicos foram preparados por prensagem isostática a frio com matrizes de 7 mm e 10 mm de diâmetro, utilizados respectivamente nos seguintes experimentos: dilatometria e espectroscopia de impedância (esta última, após a etapa de sinterização). A pressão de compactação utilizada foi de 4 MPa. Os compactos foram sinterizados a 1200 °C por 3 h com rampa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> em forno resistivo (Lindberg, Blue M) e a 1200 °C por 3 h em forno micro-ondas com rampa de aquecimento de 25 °C min<sup>-1</sup> para T < 1000 °C e 15 °C min<sup>-1</sup> para T > 1000 °C (Fortelab, 1,5 kW, 2,45 GHz). Durante a sinterização em micro-ondas, o compacto foi inserido em um recipiente de SiC como material suscepter.



**Figura 2:** Forno micro-ondas Panasonic HMO-100, 800 W, 2,45 GHz utilizado para o tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas. a) Detalhe da autoclave com o copo de Teflon inserido; b) Micro-ondas com a autoclave acoplada.

## 3.2 Caracterização

### 3.2.1 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

A decomposição térmica dos pós foi estudada por análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (ATD) simultâneas com temperatura final de 1200 °C, 10 °C min<sup>-1</sup> de rampa de aquecimento e sob fluxo de ar sintético de 50 mL min<sup>-1</sup>, utilizando uma micro balança Setaram Labsys. A análise por TG faz o registro da massa do pó em relação à temperatura, enquanto a análise por ATD mede a fluxo de calor. Desta forma por meio da associação destas medições, é possível aferir diversos processos durante o aquecimento da amostra, como cristalização, perda de material orgânico e mudanças de fase do material.

### 3.2.2 Dilatometria

A retração linear dos compactos foi estudada por dilatometria (DIL) utilizando-se um dilatômetro Setaram Labsys com temperatura máxima de 1400 °C, 10 °C min<sup>-1</sup> de rampa de aquecimento sob fluxo de ar sintético de 50 mL min<sup>-1</sup>. Os compactos foram preparados por prensagem isostática a frio a 4 MPa com matrizes de 7 mm. Por meio destas medições de retração em relação à temperatura, é possível obter a temperatura ideal de sinterização do material.

### 3.2.3 Densidade Aparente

A densidade aparente foi determinada pelo método de Arquimedes para todos os compactos sinterizados, que consiste em relacionar a massa destes compactos (medidas de diferentes formas) de acordo com a Equação 5.

$$\rho = \frac{m_s \rho_{\text{água}}}{m_u - m_i} \quad (5)$$

Na equação acima,  $\rho$  é a densidade aparente calculada,  $\rho_{\text{água}}$  é a densidade da água na temperatura ambiente no momento da medição,  $m_s$ ,  $m_u$  e  $m_i$  são respectivamente as massas da amostra a seco, úmida e imersa. Primeiramente mede-se a massa seca ( $m_s$ ), que é simplesmente a massa do compacto sinterizado. Em seguida estes compactos são imersos em

água destilada, e aquecidos por meio de uma chapa aquecedora. Os compactos permanecem imersos por 2 horas aquecidos a 100 °C. Este processo faz com que os poros abertos dos compactos sejam ocupados pela água destilada. Após este aquecimento, os compactos ainda imersos em água, são resfriados a temperatura ambiente. Em seguida mede-se a massa imersa ( $m_i$ ), sendo a massa do compacto imersa em água (de valor inferior a massa seca, pois há o empuxo exercido pela água). A massa úmida ( $m_u$ ) é obtida após a retirada do corpo cerâmico da água. As medições das massas úmida e imersa, foram efetuadas 7 vezes para cada compacto, o valor utilizado na equação foi uma média aritmética destas massas.

A densidade teórica dos pós calcinados foi calculada pela regra da mistura, pois há a presença de mais de uma fase. A equação geral é a seguinte:

$$\rho_T = \frac{\sum_i^n m_i}{\sum_i^n (m_i / \rho_i)} \quad (6)$$

sendo  $n$  o número de fases presentes (no caso  $n = 3$ ),  $m_i$  e  $\rho_i$  respectivamente a massa e a densidade teórica da  $i$ -ésima fase ( $i$  percorre as fases NiO, YSZ e CeO<sub>2</sub>).

Nos compactos sinterizados pode haver formação de solução sólida CeO<sub>2</sub>:YSZ, com a incorporação de Ce na rede cristalina da zircônia, cuja formulação é (Zr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>0,852</sub>Y<sub>0,148</sub>O<sub>1,926</sub> [80], portanto o cálculo da densidade teórica final é feito pela Equação 6 com  $n = 2$  e  $i$  percorrendo as fases NiO e CeO<sub>2</sub>:YSZ. A densidade teórica desta última é dada por [80]:

$$\rho = \frac{4}{N_0 a^3} [0,852M_{Zr}(1-x) + 0,852M_{Ce}x + 0,148M_Y + 1,926M_O] \quad (7)$$

onde  $M$  é a massa atômica,  $N_0$  a constante de Avogadro,  $x$  o teor de Ce (obtido por análise de EDX) e  $a$  o parâmetro de rede (obtido por análise de difração de raios X).

### 3.2.4 Difração de Raios X

Para identificação das fases cristalinas nos pós sintetizados foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX) na faixa angular  $2\theta$  de 20° a 70° com passo de 0,05° e 2 segundos de tempo de contagem. O equipamento utilizado foi um Rigaku modelo Miniflex II operando a 30 kV, 15 mA e radiação Cu<sub>K $\alpha$ 1</sub> ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

O pó é depositado sobre uma lâmina de vidro, que é utilizada como porta amostra, sendo fixado por uma fina camada de graxa à base de silicone, que por ser um material amorfo não interfere na caracterização dos picos presentes, gerando apenas uma baixa contagem de intensidade de fundo.

Com os dados obtidos foi calculado o tamanho de cristalito das fases, utilizando-se como referência seu respectivo pico de difração mais intenso, pela equação de Scherrer [81]:

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (8)$$

onde  $B$  é a largura a meia altura em radianos,  $K$  é o fator de forma (0,9 para o modelo de partículas esféricas),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação usada para a obtenção do difratograma e  $\theta$  é o ângulo do pico utilizado como referência.

Os parâmetros de rede e densidade das fases presentes nas amostras calcinadas foram obtidos por refinamento Rietveld [82] dos difratogramas, utilizando-se o *software* EXPGUI [83] com os seguintes arquivos de informação cristalina (*Crystal Information File – CIF*) como ponto de partida: COD (*Crystallography Open Database* [84, 85, 86]) #4320502 para a fase NiO; ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) #75316 e #165720 para as fases YSZ e CeO<sub>2</sub> respectivamente. Esta técnica consiste em um ajuste de um padrão calculado em um padrão observado de difração (por raios X ou por nêutrons) por meio de refinamento por mínimos quadrados de modelo(s) de estrutura(s), efeitos de difração óptica e fatores instrumentais [87]. A qualidade do ajuste é aferida por índices de confiabilidade ( $\chi^2$  e  $R_{wp}$ ) e principalmente por inspeção visual do padrão calculado com base no observado [88].

Os parâmetros de rede das amostras sinterizadas foram calculados utilizando-se o *software* powder 4 [89]. Os parâmetros de entrada do programa são o comprimento de onda incidente, os índices hkl e posições angulares dos picos da fase desejada.

### 3.2.5 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

Por meio de Espectrometria de Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), foi realizada uma análise semi quantitativa da composição química dos pós calcinados. O equipamento utilizado foi um espectrômetro Shimadzu modelo EDX-720. As

amostras foram analisadas em vácuo com colimadores de 5 mm de diâmetro. Cinco análises foram efetuadas, sendo que o resultado final considerado foi uma média destas medidas.

### ***3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura***

Características estruturais e morfológicas dos compactos sinterizados foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG) utilizando-se um microscópio modelo FEI Inspect F50. As análises foram efetuadas em superfícies de amostras sinterizadas e polidas em pasta de diamante e atacadas termicamente a 1150°C por 15 min.

### ***3.2.7 Propriedades Elétricas***

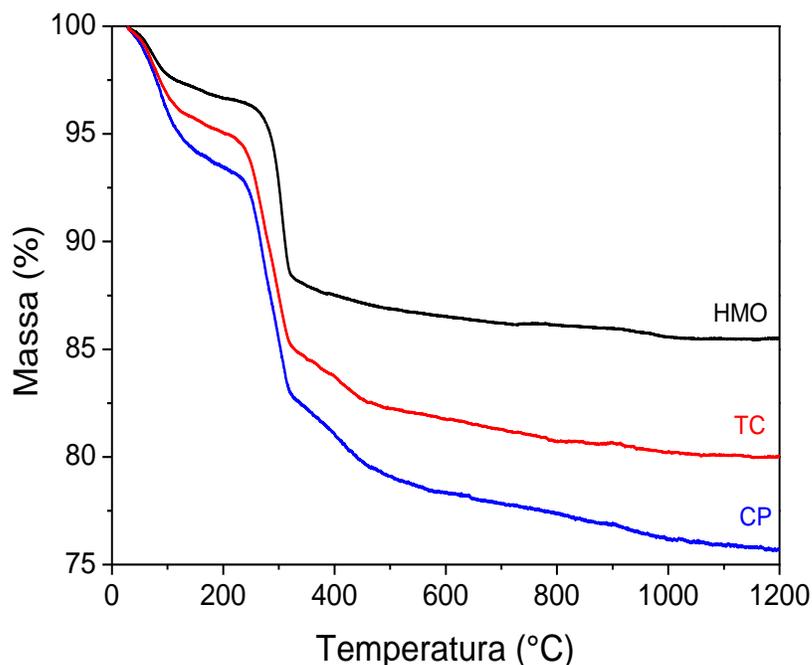
As propriedades elétricas das amostras cerâmicas foram estudadas por medidas de espectroscopia de impedância (EI) com amplitude ac de 200 mV na faixa de frequência de 1 Hz a 30 MHz entre as temperaturas de 100 °C e 700 °C, utilizando-se um analisador de frequência Solartron 1260. Contatos de pratas foram depositados nas superfícies paralelas dos compactos e curados a 600 °C por 1 h com rampa de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup>. Os diagramas de impedância foram construídos com as resistências normalizadas pelo fator geométrico dos compactos ( $k$ ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos para os compósitos preparados pelas duas rotas de síntese. As análises foram efetuadas para as amostras preparadas com os pós coprecipitado, tratados termicamente em forno convencional e tratados termicamente por sistema hidrotermal assistido por micro-ondas. Primeiramente são mostrados os dados de análise térmica, com curvas termogravimétricas e térmica diferencial simultâneas. As conclusões feitas sobre a decomposição térmica dos materiais são então corroboradas por análises de difração de raios X. O comportamento de sinterização dos compactos foi estudado por análise dilatométrica. As propriedades elétricas foram investigadas por espectroscopia de impedância para se avaliar a condutividade elétrica e a energia de ativação das amostras estudadas.

### *4.1 Análises Termogravimétrica e Térmica Diferencial Simultâneas*

O comportamento térmico dos pós sintetizados pelas rotas 1 e 2, obtidos por precipitação seletiva (CP), tratados termicamente em forno convencional (TC) e tratados em sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), foram investigados por análise termogravimétrica e térmica diferencial simultânea. A curva termogravimétrica mostra a relação da massa com a temperatura, desta forma se pode obter informações importantes, como a temperatura de calcinação. A curva térmica diferencial relaciona o fluxo de calor com a temperatura. Esta curva em conjunto com a termogravimétrica, fornece informações sobre os processos térmicos envolvidos durante o aquecimento da amostra. A Figura 3 apresenta as curvas termogravimétricas (TG) obtidas para as amostras sintetizadas pela rota 1.



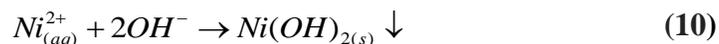
**Figura 3:** Curvas termogravimétricas dos pós obtido por precipitação seletiva (CP), tratado termicamente em forno convencional (TC) e tratado em sistema hidrotérmal assistido por micro-ondas (HMO), sintetizados pela Rota 1 ( $\text{NiO:YSZ:CeO}_2 = 56:30:14$  peso%).

Na faixa de temperatura analisada (ambiente a 1200 °C), três etapas principais de perda de massa foram observadas nas curvas de termogravimetria em  $T < 100$  °C,  $\sim 250$  °C  $< T < 350$  °C e  $300$  °C  $< T < 400$  °C (Figura 3). As perdas totais de massa até 1200 °C foram de 24 %, 20 % e 15 % para as amostras CP, TC e HMO, respectivamente. A perda de massa em  $300$  °C  $< T < 400$  °C não foi identificada na amostra HMO e a amostra CP exibiu uma perda de massa contínua, de ~3%, entre 600 °C e a máxima temperatura de medida.

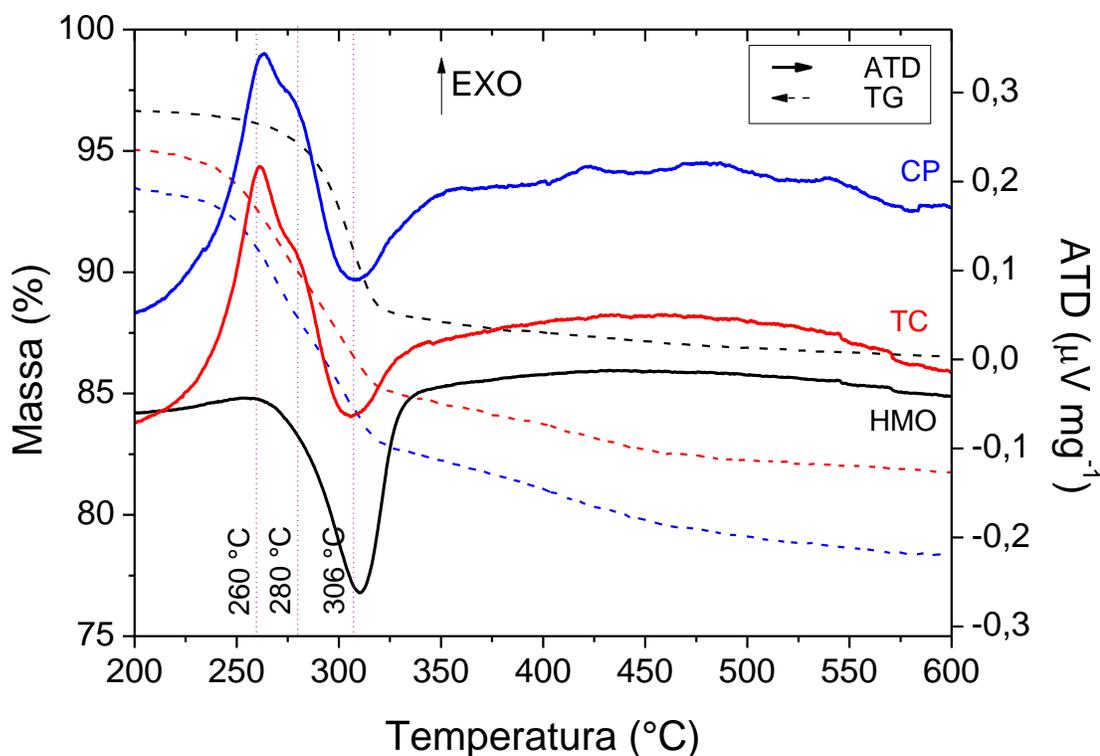
A perda de massa inicial até  $T \sim 100$  °C é atribuída a dessorção de água fisicamente adsorvida na superfície dos pós. Esta perda foi de ~6 %, 5 % e 3 % para as amostras CP, TC e HMO respectivamente. A perda de massa mais acentuada ocorre no intervalo  $\sim 250$  °C  $< T < 350$  °C. Esta perda é atribuída à decomposição térmica do hidróxido de níquel por reação de desidroxilação, formando óxido de níquel, de acordo com a seguinte equação [90]:



O hidróxido de níquel possui estrutura hexagonal com dois polimorfos,  $\alpha$  e  $\beta$ . A forma  $\alpha$  consiste no empilhamento de camadas  $Ni(OH)_{2-x}$  carregadas positivamente, com anions (como carbonatos e nitratos) e moléculas de água intercaladas, de forma a restaurar a neutralidade de carga. A forma  $\beta$  possui uma estrutura do tipo brucita ( $Mg(OH)_2$ ) e não possui espécies intercaladas [91]. Durante a precipitação na presença de hidróxido de amônio, é formado  $\beta$ -hidróxido de níquel, de acordo com a seguinte reação química [44]:



A perda de massa atribuída a reação de desidroxilação exibida na Equação 9 é suportada pela análise das curvas ATD, pois este processo de decomposição deve ser acompanhado por um pico endotérmico. A Figura 4 apresenta as curvas TG/ATD para as amostras da rota 1. Três eventos térmicos são identificados nas curvas ATD, dois processos exotérmicos em  $T \sim 260$  °C e  $\sim 280$  °C (relacionados a cristalização das fases precipitadas) e um processo endotérmico em  $T \sim 306$  °C. Este último pico endotérmico está relacionado com a decomposição térmica do hidróxido de níquel em  $\sim 250$  °C <  $T$  < 350 °C.

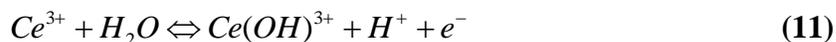


**Figura 4:** Curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais dos pós obtido por precipitação seletiva (CP), tratado termicamente em forno convencional (TC) e tratado em sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), sintetizados pela Rota 1 (NiO:YSZ:CeO<sub>2</sub> = 56:30:14 peso%).

Com base na proporção nominal de NiO (56 % peso) a perda de massa teórica para a etapa observada em  $250\text{ °C} < T < 350\text{ °C}$  é de 11,8 %. Os valores de perda de massa obtidos experimentalmente foram de 10 %, 10 %, 9 % para os pós CP, TC e HMO, respectivamente. Os valores experimentais abaixo da perda esperada teoricamente sugerem: a) perda de hidróxido de níquel durante a coprecipitação e/ou; b) decomposição incompleta do  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ . Nas condições de precipitação utilizadas (baixa concentração de Ni e  $\text{pH} = 9,5$ ), o níquel pode formar complexos solúveis [41], sendo eliminado durante a lavagem e filtração do pó, resultando em amostras com concentração relativa de Ni inferior a nominal. Para condições similares de análise termogravimétrica, já foi registrado na literatura decomposição

incompleta do  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  [92] resultando em valores experimentais de perda de massa inferiores ao teórico.

Um fator que dificulta a leitura exata de perda de massa proveniente da decomposição térmica do hidróxido de níquel é a perda de água de hidratação da céria. Durante a precipitação com hidróxido de amônio ocorre oxidação do cátion  $\text{Ce}^{3+}$  em solução para  $\text{Ce}^{4+}$  em pH superior a 4,4, de acordo com a seguinte equação [93]:

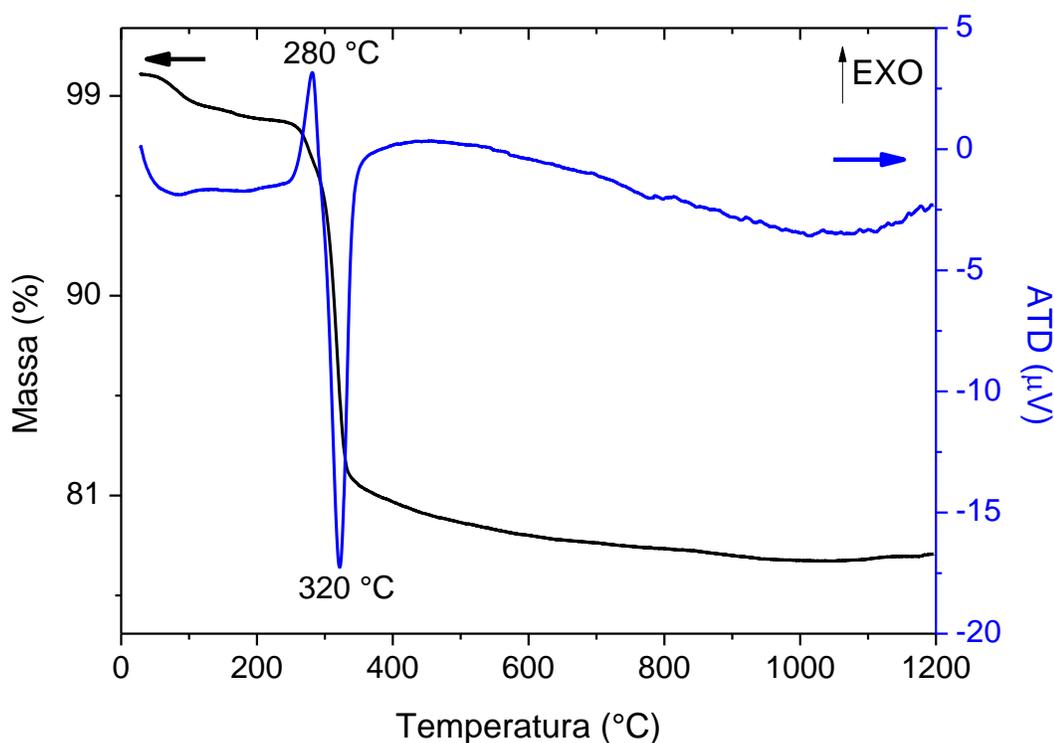


Em sequência o complexo  $\text{Ce(OH)}^{3+}$  hidrolisa para  $\text{Ce(OH)}_4$ , que pode ser escrito como  $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , e que se desidrata progressivamente, ou seja,  $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \leq 2$ ) [94]. Esta perda de água hidratada ocorre aproximadamente entre 200 °C e 400 °C [94], se sobrepondo a decomposição do hidróxido de níquel.

A etapa de perda de massa em  $T > 350$  °C (Figura 3) é de ~2 % e é atribuída a remoção de água quimicamente adsorvida e possível água de hidratação do óxido de níquel recém formado. Entretanto, é interessante notar que a amostra HMO não apresenta este evento, indicando que o hidróxido cristalizado durante o tratamento hidrotermal tem características diferentes.

Perdas de massa menos significativas foram observadas entre 600 °C e 1200 °C, principalmente, para a amostra CP. Esta perda de massa em altas temperaturas pode estar relacionada com a decomposição incompleta do  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ . Entretanto, como a perda de massa é baixa (< 4 %) e não foram detectados picos de fluxo de calor associado, é razoável supor que não houve mudança estrutural ou formação de outras fases.

Os dois picos exotérmicos em  $T \sim 260$  °C e  $\sim 280$  °C nas curvas ATD (Figura 4) estão associados a cristalização das fases precipitadas. Para se identificar estes picos foi realizada a precipitação apenas do Ni. A Figura 5 mostra as curvas TG/ATD para este material. Pode-se verificar na Fig. 5 o pico exotérmico em  $T \sim 280$  °C, indicando que este pico corresponde à cristalização da fase  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ .

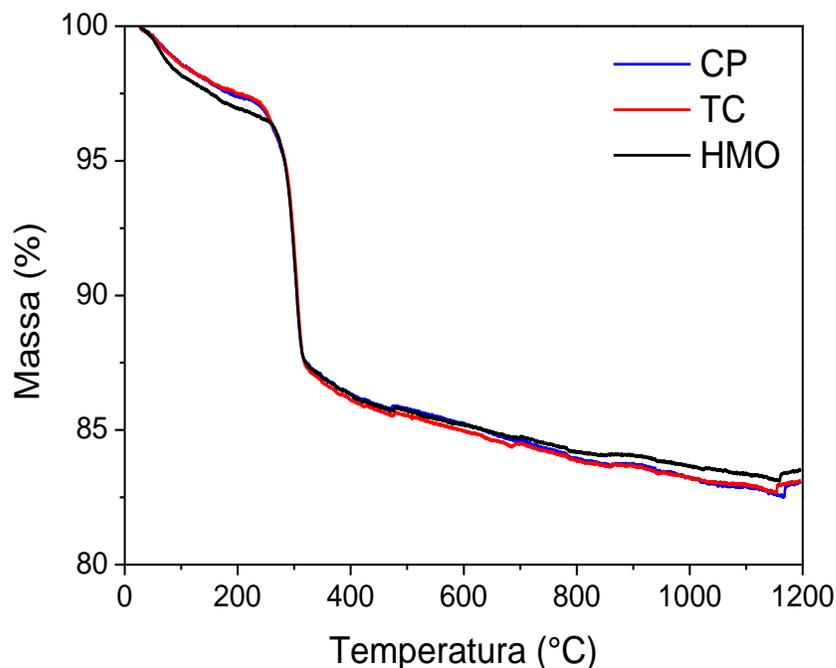


**Figura 5:** Curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais do pó  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

A curva TG/ATD para o  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> apresenta uma perda de massa de ~2 % para T ~100 °C. Esta baixa perda de massa inicial é característica da fase  $\beta$ -hidróxido de níquel, a estrutura  $\alpha$  apresenta uma maior perda de massa (~10 %) nesta etapa devido à perda de água intercalada [95]. Entre 250 °C e 600 °C ocorre uma perda de massa de ~19,5 %, como esperado teoricamente pela decomposição do hidróxido de níquel. O perfil da curva está em bom acordo com dados relatados anteriormente [96, 97]. Desta forma, o pico exotérmico em T ~260 °C pode ser atribuído a cristalização da céria, já relatada em temperatura similar [98]. Nota-se pela Figura 4 que a amostra tratada em micro-ondas (HMO) possui um comportamento distinto às demais, não exibindo os picos exotérmicos. A inibição dos picos exotérmicos sugere que na amostra HMO, as formações de hidróxido de níquel e céria na forma cristalina ocorrem durante o tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas.

A Figura 6 apresenta as curvas TG obtidas para as amostras sintetizadas pela rota 2, com composição nominal NiO:YSZ:CeO<sub>2</sub> = 60:20:20 peso%. Dois eventos de perda de massa são identificados na Fig. 6, ocorrendo em T < 250 °C e ~250 °C < T < 400 °C. As

perdas totais de massa foram de ~18 % para as amostras CP e TC e de ~17 % para a amostra HMO.



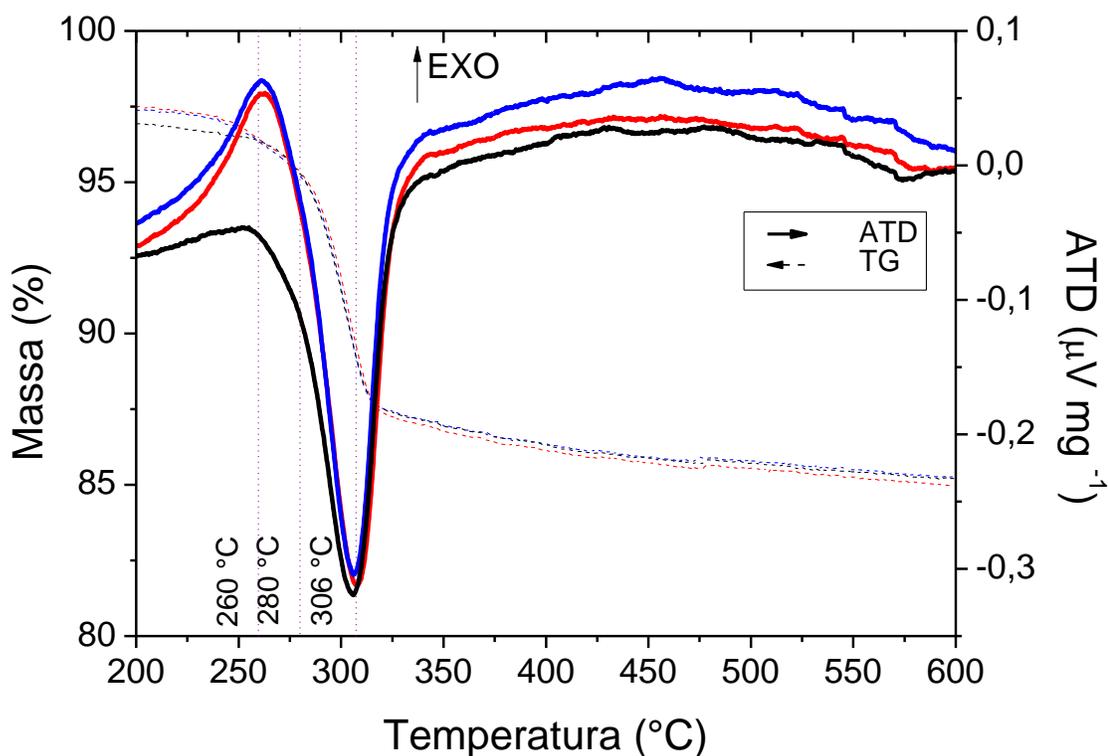
**Figura 6:** Curvas termogravimétricas dos pós obtido por coprecipitação (CP), tratado termicamente em forno convencional (TC) e tratado em sistema hidrotérmal assistido por micro-ondas (HMO), sintetizados pela Rota 2 (NiO:YSZ:CeO<sub>2</sub> = 60:20:20 peso%).

Da mesma forma aos eventos de perda de massa da rota 1 já discutidos, os eventos térmicos da rota 2 observados na Figura 6, correspondem respectivamente: i) em T ~100 °C a dessorção de água fisicamente adsorvida na superfície dos pós e; ii) em T ~300 °C a decomposição térmica do hidróxido de níquel de acordo com a Equação 9. Nesta análise são observados ruídos na curva acima de 400 °C que devem estar relacionadas a problemas de medida, portanto não considerados nesta discussão.

As curvas TG para as três amostras tiveram perdas de massa similares ao longo de toda a faixa de temperatura estudada. As perdas de massa relacionadas à primeira etapa (T < 250 °) foram de ~ 2 %, 2 % e 3 % para as amostras CP, TC e HMO, respectivamente. Na faixa de 250 °C < T < 400 °C as perdas de massa foram de 10 %, 10 % e 9 % para as amostras CP, TC e HMO, respectivamente. Com base na proporção nominal de NiO (60 %peso) a

perda de massa teórica para a decomposição do hidróxido de níquel é de 12,6 %. Experimentalmente foi obtido ~10 % para as três amostras, CP, TC e HMO.

Analisando-se a curva ATD destes materiais, mostrada na Figura 7, verifica-se um pico endotérmico bastante pronunciado em  $T \sim 306 \text{ }^\circ\text{C}$ , análogo ao observado nas amostras da rota 1 (Fig. 4), reforçando a atribuição da decomposição térmica do hidróxido de níquel para este evento. Entretanto a característica mais notável é que, de forma similar à rota 1, a amostra HMO da rota 2 apresenta diferenças em relação às demais no perfil das curvas ATD, com uma supressão dos picos exotérmicos de cristalização da céria e do hidróxido de níquel, em  $T \sim 260 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T \sim 280 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente.



**Figura 7:** Curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais dos pós obtido por coprecipitação (CP), tratado termicamente em forno convencional (TC) e tratado em sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), sintetizados pela rota 2 ( $\text{NiO:YSZ:CeO}_2 = 60:20:20$  peso%).

#### 4.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

A Tabela 3 mostra os valores de composição química encontrados por EDX para os pós calcinados das amostras CP, TC e HMO sintetizadas pela rota 1. A condição de calcinação utilizada foi de 500 °C por 4 h e foi escolhida de acordo com a temperatura de decomposição do hidróxido de níquel obtida por análise termogravimétrica.

**Tabela 3:** Composição química obtida por EDX (massa%) dos elementos e óxidos constituintes (massa%) para os pós calcinados sintetizados pela rota 1.

Elemento / Óxido	Composição (massa%)		
	CP	TC	HMO
<b>Zr</b>	58,5	58,4	59,0
<b>Ni</b>	23,5	23,4	22,7
<b>Y</b>	9,8	9,8	9,9
<b>Ce</b>	7,1	7,3	7,2
<b>Hf</b>	1,1	1,1	1,2
<b>NiO</b>	23,1	23,1	22,4
<b>YSZ</b>	68,9	68,9	69,6
<b>CeO<sub>2</sub></b>	6,8	6,9	6,9
<b>HfO<sub>2</sub></b>	1,2	1,1	1,1

As proporções dos elementos químicos encontrados nas três amostras foram próximas, como esperado pelo processo de síntese no qual as principais perdas devem ocorrer na etapa de coprecipitação, comum a todas as amostras. Os valores médios obtidos para os óxidos foram ~ 23 % NiO, ~69 % YSZ e ~7 % CeO<sub>2</sub> (massa%). Estes valores estão distantes da proporção nominal de NiO:YSZ:CeO<sub>2</sub> = 56:30:14 (massa%). Devido à rota de processamento cerâmico para obtenção do YSZ comercial utilizado na síntese, é conhecida a presença de impurezas como HfO<sub>2</sub>, presente no minério de zircônia.

A Tabela 4 mostra os resultados de EDX para os pós calcinados a 500 °C por 4 h da rota 2.

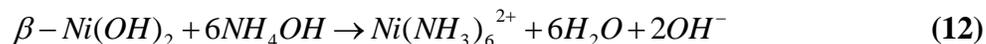
**Tabela 4:** Composição química obtida por EDX (massa%) e teor calculado dos elementos e óxidos constituintes (massa%) para os pós calcinados sintetizados pela rota 2.

Elemento / Óxido	Composição (massa%)		
	CP	TC	HMO
<b>Ni</b>	58,5	57,0	57,4
<b>Zr</b>	18,8	19,6	19,8
<b>Ce</b>	18,3	18,3	18,4
<b>Y</b>	3,3	3,4	3,4
<b>Si</b>	0,4	1,0	0,3
<b>Hf</b>	0,7	0,7	0,7
<b>NiO</b>	57,9	55,9	56,8
<b>YSZ</b>	22,5	23,2	23,6
<b>CeO<sub>2</sub></b>	18,0	17,8	18,0
<b>HfO<sub>2</sub></b>	0,9	0,6	0,8
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,7	2,5	0,8

A proporção média para as três composições foi 57 % NiO, 23 % YSZ e 18 % CeO<sub>2</sub>. As impurezas HfO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>, originárias da YSZ comercial foram observadas em frações minoritárias, como discutido nos dados para a rota 1.

Os compósitos preparados pela rota 2 apresentaram uma composição experimental próxima à nominal ao contrário da rota 1, na qual foi observada uma perda significativa dos cátions precipitados de níquel e cério. A diferença principal entre as duas rotas foi a adição do agente precipitante na solução com os sais de interesse. Na rota 1, preparou-se inicialmente a solução com os cátions de cério e níquel e, em seguida, adicionou-se o pó de YSZ, formando uma suspensão. Nesta suspensão, sob agitação e aquecimento, foi adicionada a solução precipitante de forma gradual. Diferentemente, na rota 2 a solução com os cátions cério e níquel é adicionada a uma suspensão contendo a solução precipitante e o pó YSZ sob agitação.

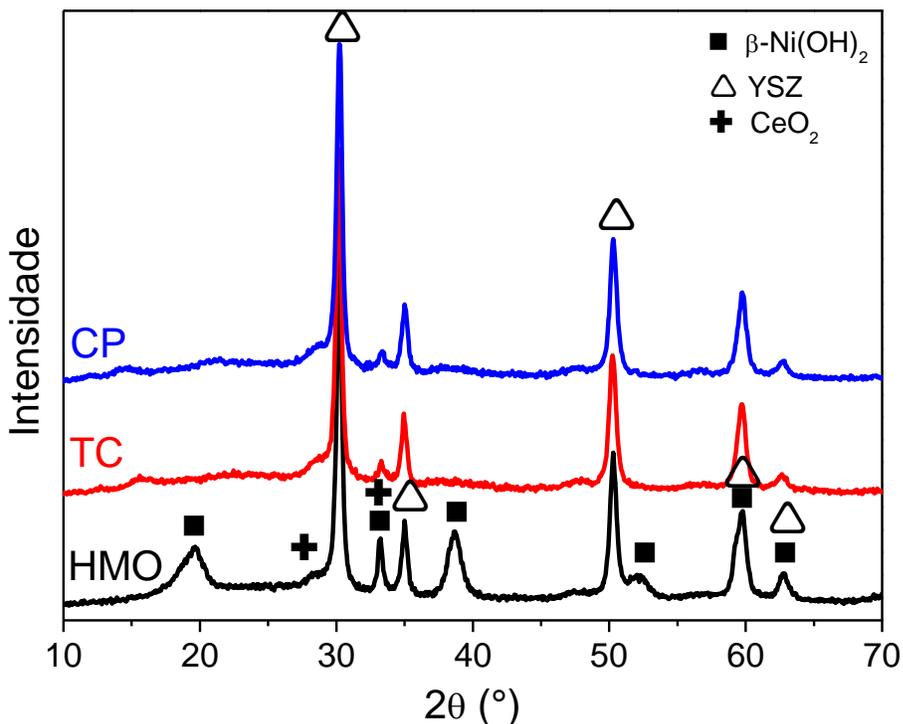
Na rota 1, a solução contendo os cátions de interesse sofre uma mudança gradual de pH, enquanto na rota 2 acontece uma mudança mais abrupta, em relação à solução inicial. O valor constante de pH em 9,5 (obtido por uma análise prévia de titulação) promove a coprecipitação. Um provável processo de dissolução do precipitado pode ter ocorrido na rota 1, conseqüentemente levando a um teor de hidróxido de níquel abaixo do esperado. Em excesso de amônia a reação de precipitação do  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> é dada por [99]:



O complexo Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+</sup> possui coloração azul e permanece estável em solução. Porém o complexo formado sem excesso de amônia (Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>) possui coloração verde. Esta mudança de cor é fundamental no trabalho de titulação para a identificação do pH ideal de precipitação. No procedimento utilizado neste trabalho a síntese pela rota 2 se mostrou mais adequada, levando a uma composição mais controlada do produto final.

#### ***4.3 Difractometria de Raios X***

Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras sintetizadas pela rota 1 são mostrados na Figura 8.



**Figura 8:** Difratogramas de raios X dos pós obtido por precipitação seletiva (CP), tratado termicamente em forno convencional (TC) e tratado em sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), sintetizados pela rota 1.

As fases presentes foram indexadas por comparação com as seguintes fichas cristalográficas:  $\beta$ -Ni (OH)<sub>2</sub> hexagonal (JCPDS 14-117), YSZ cúbica (JCPDS 82-1246), CeO<sub>2</sub> cúbica (JCPDS 34-394) e NiO cúbica (JCPDS 47-1049). Os picos ( $2\theta^\circ$ ) e planos cristalográficos (hkl) identificados foram:

- $\beta$ -Ni (OH)<sub>2</sub>:  $2\theta^\circ = 19,2, 33,1, 38,5, 52,0, 59,1$  e  $62,7$ , referentes aos respectivos planos cristalográficos, (001), (100), (011), (012), (110) e (111), pertencente ao grupo espacial P3m1(164). O pico mais intenso corresponde à reflexão (011);
- YSZ:  $2\theta^\circ = 30,2, 34,9, 50,3, 59,7$  e  $62,9$ , referentes aos planos cristalográficos, (111), (200), (220), (311) e (222), pertencente ao grupo espacial Fm3m(225). O pico mais intenso corresponde à reflexão (111);

- CeO<sub>2</sub>:  $2\theta^\circ = 28,5, 33,0, 47,6, 56,5, 59,7$ , referentes aos planos cristalográficos, (111), (200), (220), (311), (222), pertencente ao grupo espacial Fm3m(225). O pico mais intenso corresponde à reflexão (200);
- NiO:  $2\theta^\circ = 37,3, 43,4$  e  $62,9$ , referentes aos planos cristalográficos, (111), (200) e (220) respectivamente, pertencente ao grupo espacial Fm3m(225). O pico mais intenso corresponde à reflexão (200).

As informações de parâmetro de rede e densidade foram obtidas pelas mesmas fichas cristalográficas utilizadas para indexação dos picos de difração. A Tabela 5 apresenta estes valores.

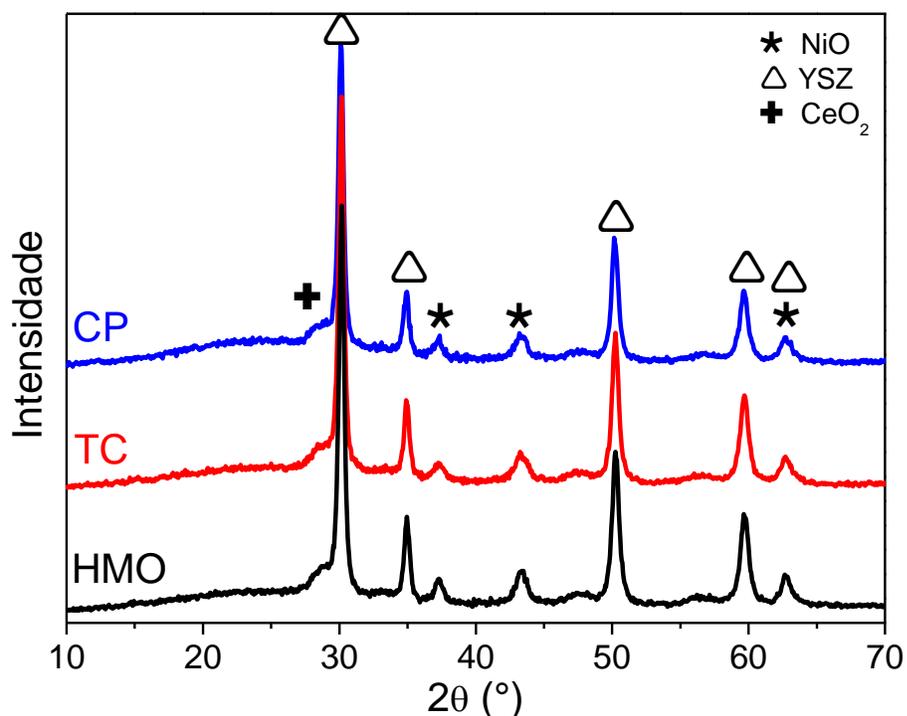
**Tabela 5:** Parâmetro de rede e densidade para as fases NiO, YSZ e CeO<sub>2</sub> de acordo com fichas cristalográficas JCPDS.

Fase	JCPDS #	a (Å)	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )
NiO	47-1049	4,1771	6,807
YSZ	82-1246	5,14728	5,900
CeO <sub>2</sub>	34-394	5,41134	7,215

A presença do hidróxido de níquel era esperada, de acordo com a análise térmica do material precipitado e pelos dados de DRX pode-se confirmar a presença da forma  $\beta$ , para a amostra HMO. Nota-se a presença de CeO<sub>2</sub>, de acordo com o mecanismo proposto de precipitação do sal de cério inferido a partir das análises térmicas e dos resultados de EDX. Porém apenas os picos de maior intensidade relativa são detectáveis; largos e com baixas contagens devido à baixa concentração da fase (~ 8 % em massa) e reduzido tamanho de cristalito.

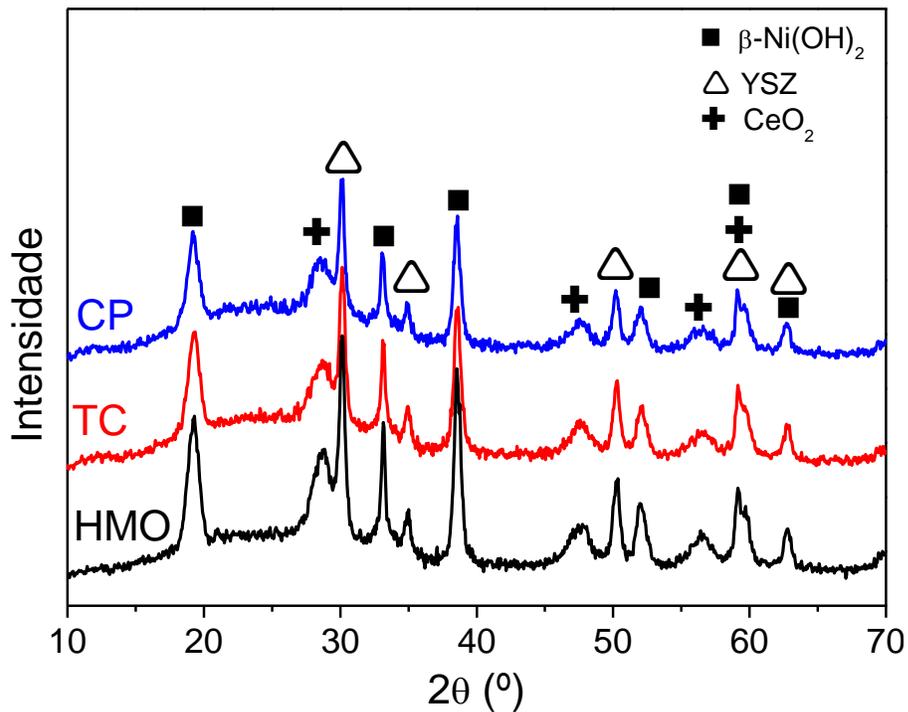
Como o pico mais intenso do  $\beta$ -Ni (OH)<sub>2</sub>, em  $2\theta \sim 39^\circ$ , referente ao plano (101), não é visível nos pós CP e TC, conclui-se que não há contribuição desta fase nos picos  $2\theta \sim 33^\circ, 59^\circ$  e  $63^\circ$  de ambas amostras (posições onde há superposição das fases YSZ e céria com o hidróxido de níquel). Desta forma, fica evidente a presença dos picos de  $\beta$ -Ni (OH)<sub>2</sub> apenas no pó HMO, em perfeito acordo com a supressão do pico exotérmico de cristalização do hidróxido de níquel nesta amostra observado nos resultados de TG/ATD (Fig. 4).

A Figura 9 apresenta os difratogramas de raios X para os pós da rota 1, calcinados a 500 °C por 4 h. A única mudança de fase, comparando-se com os pós não calcinados, foi a presença de óxido de níquel. Nenhum pico de  $\beta$ -Ni (OH)<sub>2</sub> foi identificado nas amostras calcinadas, indicando sua completa conversão em NiO.



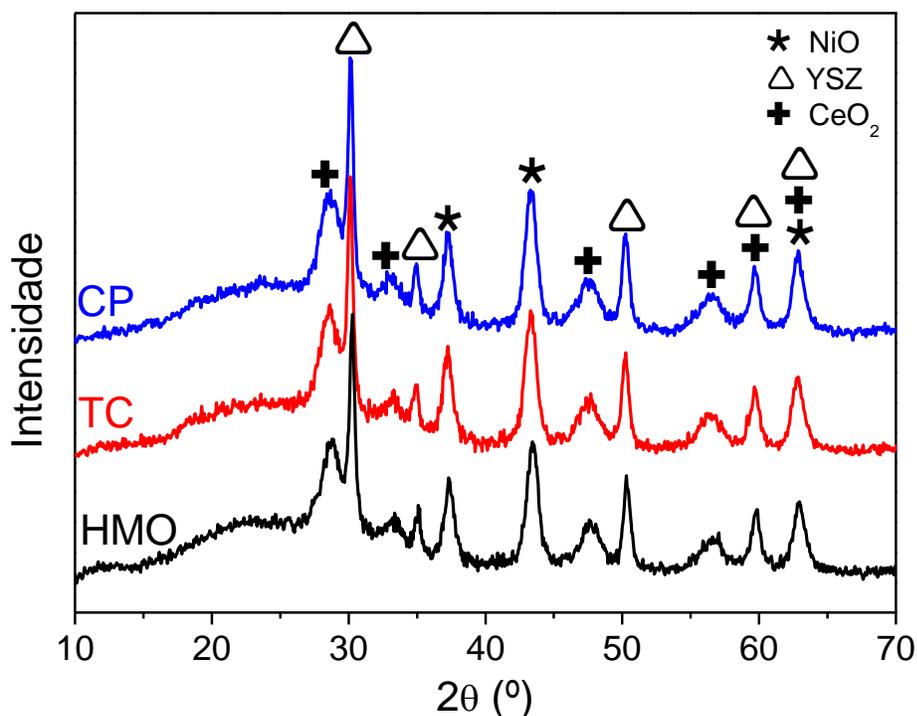
**Figura 9:** Difratogramas de raios X dos pós obtido por precipitação seletiva (CP), tratado termicamente em forno convencional (TC) e tratado em sistema hidrotérmal assistido por micro-ondas (HMO), sintetizados pela rota 1, calcinados a 500 °C por 4 h.

A Figura 10 mostra os difratogramas de raios X dos pós sintetizados pela rota 2. Foram identificadas as fases  $\beta$ -Ni (OH)<sub>2</sub>, YSZ e CeO<sub>2</sub>, corroborando as informações obtidas por análise térmica e EDX. Diferentemente das amostras da rota 1, o padrão de difração para as três amostras são similares, com as raiais correspondentes ao  $\beta$ -Ni (OH)<sub>2</sub> evidentes em todas as amostras.



**Figura 10:** Difratomogramas de raios X dos pós coprecipitados (CP), tratados termicamente em forno convencional (TC) e em sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), sintetizados pela rota 2.

A Figura 11 apresenta os difratogramas para os pós da rota 2, calcinados a 500 °C por 4 h. Como também verificado para os difratogramas dos pós calcinados da rota 1, há a presença de picos da fase NiO em substituição aos picos de  $\beta$ -Ni (OH)<sub>2</sub>.



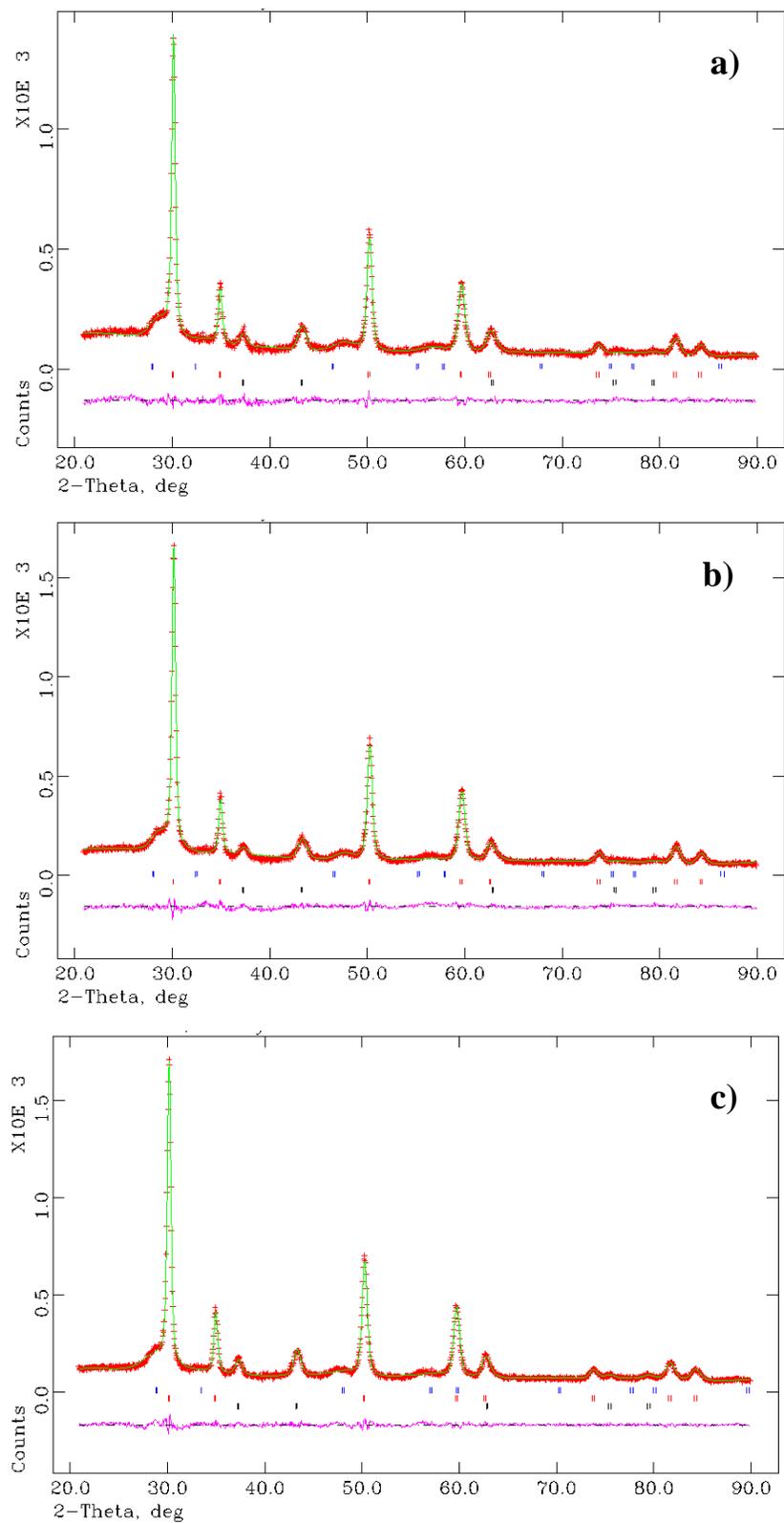
**Figura 11:** Difratoogramas de raios X dos pós como preparado (CP), tratado termicamente em forno convencional (TC) e por sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), sintetizados pela rota 2, calcinados a 500 °C por 4 h.

O tamanho de cristalito das fases presentes nos pós calcinados foram calculados pela equação de Scherrer (Equação 8), utilizando-se como referência o pico mais intenso de cada fase: NiO,  $2\theta \sim 43^\circ$ , plano (200); YSZ,  $2\theta \sim 30^\circ$ , plano (111). Os valores obtidos são exibidos na Tabela 6 e estão de acordo com resultados já reportados na literatura para condições de calcinação similares [47, 100].

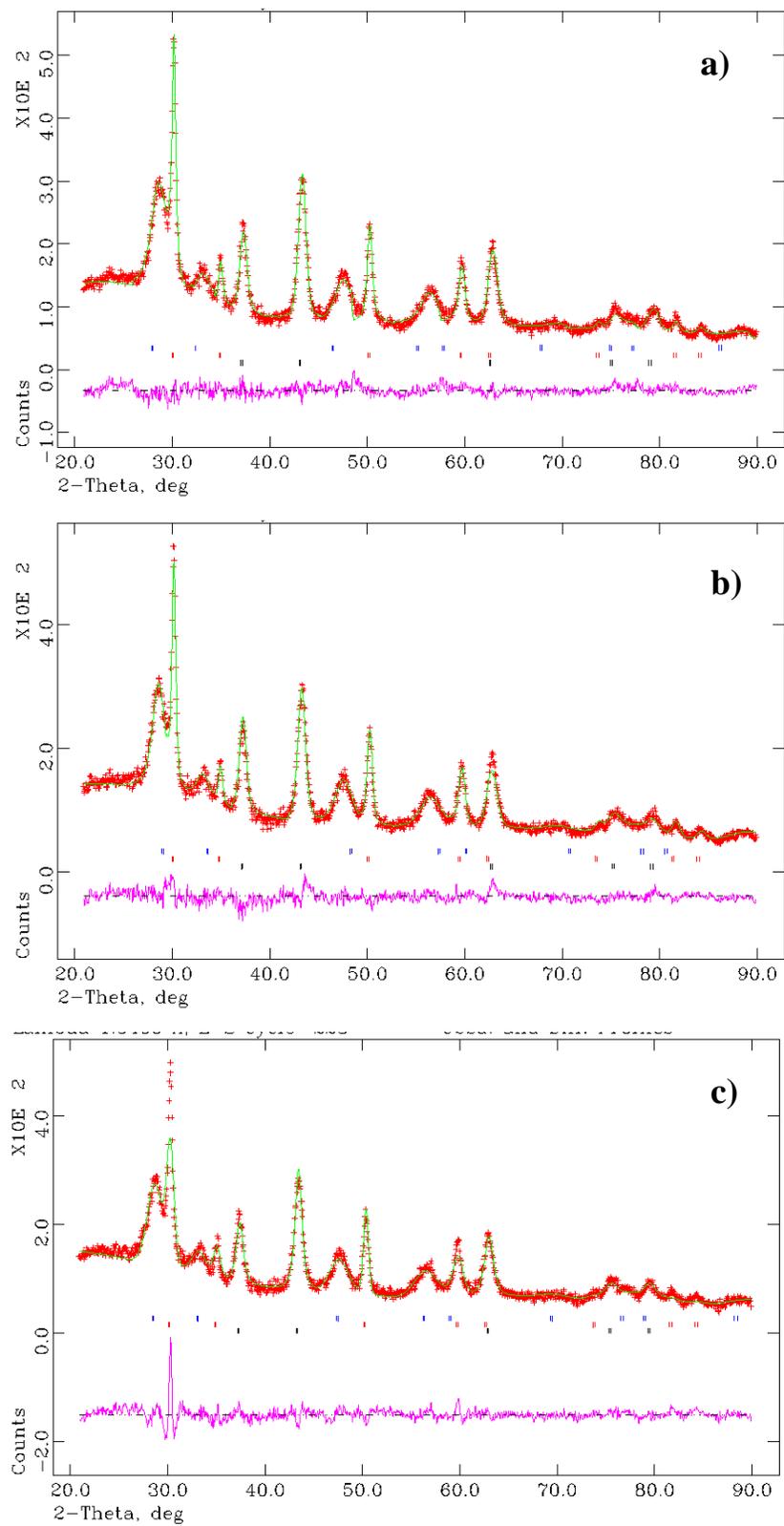
**Tabela 6:** Tamanhos de cristalito calculados pela equação de Scherrer para os pós sintetizados pelas rotas 1 e 2, calcinados a 500 °C por 4 h.

Síntese	Amostra	NiO (nm)	YSZ (nm)	CeO <sub>2</sub> (nm)
Rota 1	CP	8,7(1)	19,7(1)	
	TC	7,7(1)	20,0(1)	
	HMO	9,4(1)	19,4(1)	
Rota 2	CP	9,1(1)	17,0(1)	4,2(1)
	TC	8,9(1)	16,7(1)	4,8(1)
	HMO	9,0(1)	16,0(1)	4,7(1)

Não foi possível calcular o tamanho de cristalito da céria para os pós da rota 1, pois apenas seu pico em  $2\theta \sim 28^\circ$  é visível e sem intensidade suficiente para ser resolvido em relação ao pico (111) da YSZ em  $2\theta \sim 30^\circ$ . Para a rota 1, entre as amostras estudadas não houve variação significativa entre os tamanhos de cristalito, com tamanho médio de 8-9 nm para NiO e 19-20 nm para YSZ. Entretanto, o tamanho de cristalito para a amostra HMO foi o maior valor encontrado (9,4 nm). Para a rota 2, os tamanhos de cristalito se mostraram independentes ao tipo de tratamento térmico durante a síntese, de forma semelhante a rota 1, com valores muito próximos para as três amostras. Os valores médios foram de aproximadamente 9 nm para NiO, 16-17 nm para YSZ e 4-5 nm para CeO<sub>2</sub>. Os difratogramas dos pós calcinados (rotas 1 e 2) foram analisados por refinamento Rietveld para obtenção dos parâmetros de rede (todas estruturas cúbicas,  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) e densidades das fases presentes. As Figuras 12 e 13, exibem os ajustes obtidos pelo refinamento Rietveld para a rota 1 e os respectivos gráficos de resíduo, calculados pela diferença entre a intensidade experimental e a ajustada.



**Figura 12:** Refinamento Rietveld para os pós calcinados (500 °C por 4 h) das amostras CP (a), TC (b) e HMO (c) sintetizadas pela rota 1.



**Figura 13:** Refinamento Rietveld para os pós calcinados (500 °C por 4 h) das amostras CP (a), TC (b) e HMO (c) sintetizadas pela rota 2.

Os parâmetros de ajuste ( $\chi^2$  e  $R_{wp}$ ) e valores obtidos de densidade e parâmetro de rede são apresentados nas Tabelas 7 e 8 para os pós calcinados das rotas 1 e 2 respectivamente.

**Tabela 7:** Dados obtidos por refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X dos pós calcinados (500 °C por 4 h) para a rota 1.

		TC	HMO	CP
$\chi^2$		0,722	0,518	0,568
$R_{wp}$		0,076	0,061	0,068
<b>a</b> (Å)	NiO	4,181(1)	4,194(1)	4,182(1)
	YSZ	5,142(1)	5,143(1)	5,142(1)
	CeO <sub>2</sub>	5,404(5)	-	5,405(5)
<b><math>\rho</math></b> (g cm <sup>-3</sup> )	NiO	6,789	6,726	6,784
	YSZ	5,920	5,916	5,920
	CeO <sub>2</sub>	7,243	-	7,239

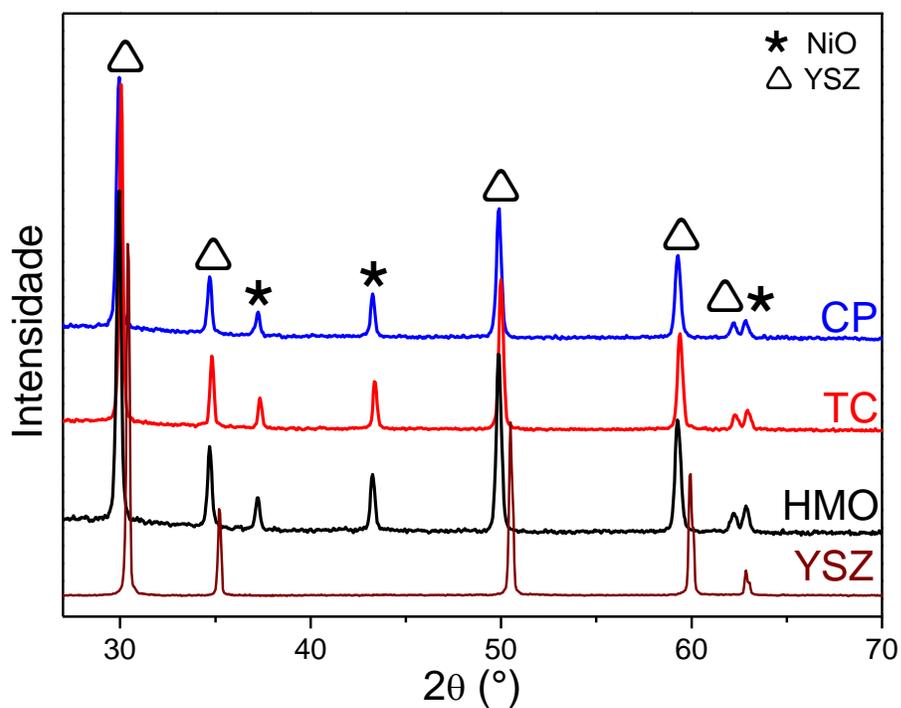
**Tabela 8:** Dados obtidos por refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X dos pós calcinados (500 °C por 4 h) para a rota 2.

		TC	HMO	CP
$\chi^2$		0,520	0,780	0,515
$R_{wp}$		0,068	0,085	0,068
<b>a</b> (Å)	NiO	4,190(1)	4,181(1)	4,183(1)
	YSZ	5,143(2)	5,141(1)	5,142(1)
	CeO <sub>2</sub>	5,414(1)	5,421(1)	5,418(2)
<b><math>\rho</math></b> (g cm <sup>-3</sup> )	NiO	6,748	6,787	6,777
	YSZ	5,915	5,924	5,918
	CeO <sub>2</sub>	7,203	7,175	7,188

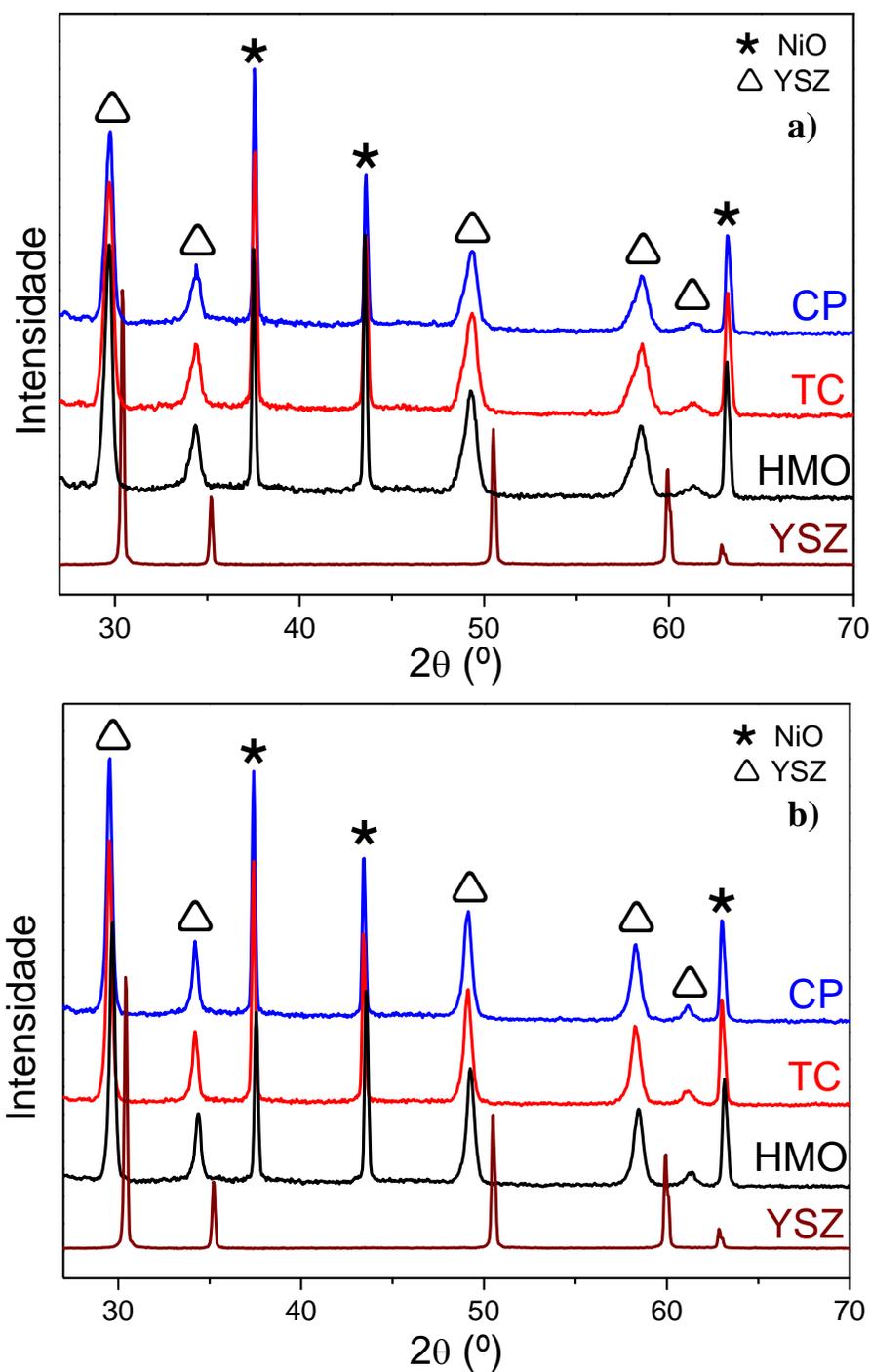
A qualidade dos ajustes pode ser considerada adequada para as duas rotas de síntese analisadas, dado os valores de  $R_{wp} \sim 0$ ,  $\chi^2 < 1$  e gráficos de resíduo próximos de zero ao longo de toda faixa angular. Exceção foi o ajuste do pico principal da YSZ ( $2\theta \sim 30^\circ$ ), que apresentou resíduos mais apreciáveis.

Os valores obtidos para os parâmetros de rede e densidades foram compatíveis com os valores apresentados nas fichas cristalográficas utilizadas na indexação dos picos (Tabela 5). Devido à baixa intensidade dos picos referentes à céria, não foi possível efetuar o cálculo de seu parâmetro de rede e densidade para a amostra HMO da rota 1. Dentre os tipos de amostras (CP, TC e HMO), não se observou diferença apreciável em nenhum dos parâmetros obtidos. O parâmetro de rede, obtidos com incerteza na ordem de  $10^{-3} \text{ \AA}$ , mostram que não houve formação de nova fase por solução sólida após a calcinação dos pós.

Medidas de difração raios X das amostras sinterizadas foram efetuadas para se verificar as fases presentes. As Figuras 14 e 15 exibem os difratogramas de raios X obtidos para as amostras da sinterizadas a  $1200^\circ\text{C}$  por 3 h das rotas 1 e 2 respectivamente, juntamente com um difratograma de YSZ sinterizada a  $1600^\circ\text{C}$  por 1 h, servindo como referência para a posição angular das reflexões desta fase.



**Figura 14:** Difratogramas de raios X das amostras preparadas com os pós calcinados como preparado (CP), tratado em forno convencional (TC) e tratado por sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), provenientes da rota 1 e sinterizadas a 1200 °C, e da amostra de referência YSZ sinterizada a 1600 °C.



**Figura 15:** Difratoogramas de raios X das amostras preparadas com os pós calcinados como preparado (CP), tratado em forno convencional (TC) e tratado por sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), provenientes da rota 2, sinterizadas a 1200 °C em forno convencional resistivo (a) e micro-ondas (b), e amostra de referência YSZ sinterizada a 1600 °C.

Os picos das fases NiO e YSZ foram indexados. Nota-se que os picos referentes à YSZ estão deslocados para regiões de menor ângulo  $2\theta^\circ$  em relação ao da amostra referência YSZ, indicando um aumento de seu parâmetro de rede. Como não há presença dos picos de céria em nenhuma das amostras e o raio atômico do cátion  $\text{Ce}^{4+}$  é maior que  $\text{Zr}^{4+}$  (0,97 Å e 0,72 Å respectivamente [101]), pode-se concluir que este aumento no parâmetro de rede se deve a formação de solução sólida YSZ: $\text{CeO}_2$  (sistema ternário  $\text{ZrO}_2$ - $\text{CeO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

Utilizando-se o *software* Powder 4, foram calculados os parâmetros de rede da fase YSZ: $\text{CeO}_2$  das amostras sinterizadas (Tabela 9).

**Tabela 9:** Parâmetros de rede (Å) obtidos para amostras sinterizadas a 1200 °C por 3 h das rotas 1 e 2.

Rota de síntese	Sinterização	CP	TC	HMO
1	Forno resistivo	5,17(2)	5,16(2)	5,17(2)
2	Forno resistivo	5,25(2)	5,25(2)	5,23(2)
	Micro-ondas	5,23(2)	5,24(2)	5,24(2)

Os valores obtidos foram próximos para as três amostras de cada rota e indicam que o aumento do parâmetro de rede observado nos pós sinterizados em relação aos valores obtidos por refinamento Rietveld para os pós calcinados (~5,14 Å, Tabela 7) é devido a formação de solução sólida entre a YSZ e a céria. A céria é completamente solúvel em zircônia para temperaturas acima de 1200 °C [102], resultando em um aumento do parâmetro de rede. Este aumento possui uma relação linear com a quantidade de céria no composto, de acordo com a Lei de Vegard [103]. Este ajuste linear entre parâmetro de rede e teor de céria pode ser escrito como [80, 103]:

$$a = 4,605 \times 10^{-3} P_{\text{ceria}} + 5,126 \quad (13)$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede em Å e  $P_{\text{ceria}}$  a proporção de céria em mol% com relação a fase YSZ. De fato, utilizando-se a Equação 13 para  $P_{\text{ceria}} = 9$  mol%, valor convertido da proporção em massa obtida previamente por EDX (Tabela 3) com relação à proporção molar de YSZ, tem-se  $a = 5,168$  Å, valor muito próximo ao obtido experimentalmente. Para a rota 2, o teor

de céria referente à YSZ é de ~35 mol%, de acordo com a proporção obtida por EDX (Tabela 4). Os valores do parâmetro de rede são maiores que da rota 1 devido ao maior teor de céria. Utilizando-se este valor na Equação 13 obtém-se  $a = 5,29 \text{ \AA}$ , valor superior aos obtidos pelo cálculo do parâmetro de rede apresentados na Tabela 9. Esta diferença pode ser explicada supondo uma quantidade de céria que não se solubilizou na estrutura da YSZ, mas que não é suficiente para ser detectada nos difratogramas de raios X.

A solubilidade do óxido de níquel em YSZ é outro fator que pode influenciar seu parâmetro de rede. Esta solubilidade é de 1,2 mol% para a temperatura de sinterização de 1200 °C [104]. A solução sólida de Ni e YSZ ocasiona uma redução do parâmetro de rede, porém esta alteração é ínfima ( $\sim 0,00005 \text{ \AA}$  [104]) se comparada com valor da incerteza ( $0,02 \text{ \AA}$ ) obtida para os parâmetros de rede exibidos na Tabela 9. Desta forma pode-se considerar desprezível o efeito da formação de solução sólida NiO:YSZ nos parâmetros de rede calculados.

O tamanho de cristalito das fases presentes nas amostras sinterizadas foram calculados pela equação de Scherrer (Equação 8), utilizando-se como referência o pico mais intenso de cada fase: i) Rota 1: NiO,  $2\theta \sim 43^\circ$ , plano (200) e YSZ,  $2\theta \sim 30^\circ$ , plano (111); ii) Rota 2: NiO,  $2\theta \sim 37^\circ$ , plano (111) e YSZ,  $2\theta \sim 30^\circ$ , plano (111). Os valores obtidos são exibidos na Tabela 10.

**Tabela 10:** Tamanhos de cristalito calculados pela Equação de Scherrer para as amostras sinterizadas das rotas 1 e 2.

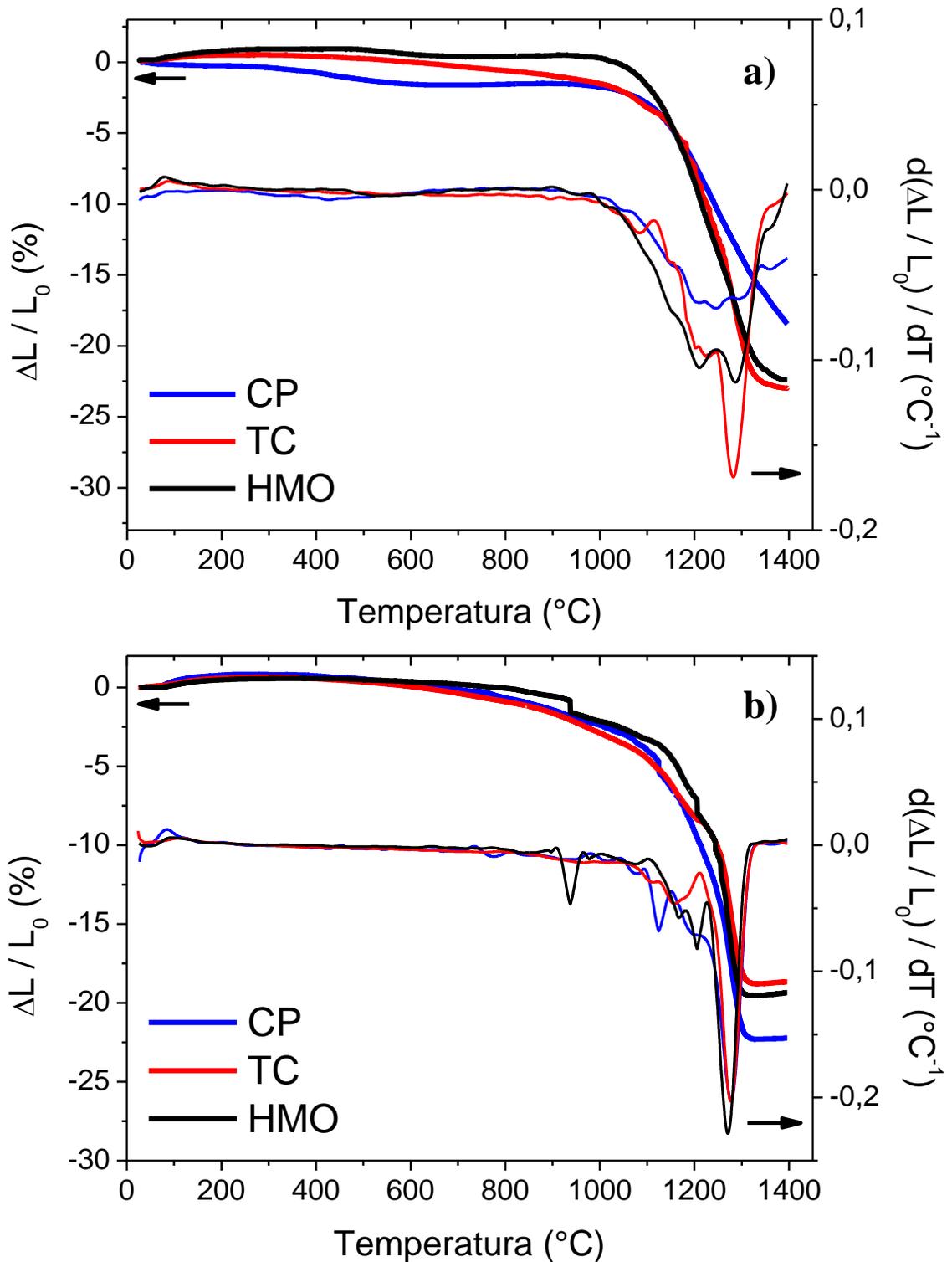
	Fase	CP (nm)	TC (nm)	HMO (nm)
Rota 1	NiO	37(1)	37(1)	31(1)
	YSZ:CeO <sub>2</sub>	33(1)	39(1)	30(1)
Rota 2	NiO	42(1)	42(1)	38(1)
Sint. Conv.	YSZ:CeO <sub>2</sub>	24(1)	26(1)	25(1)
Rota 2	NiO	42(1)	32(1)	42(1)
Sint. MO	YSZ:CeO <sub>2</sub>	17(1)	16(1)	17(1)

Para a rota 1 a amostra HMO apresentou o menor valor de tamanho de cristalito tanto para a fase NiO quanto para YSZ:CeO<sub>2</sub>. As amostras da rota 2 sinterizadas em forno

convencional apresentaram um valor sem variação significativa para a YSZ:CeO<sub>2</sub>, ao passo que a amostra HMO mais uma vez exibiu o menor valor de tamanho de cristalito para o NiO. A rota 2 sinterizada por micro-ondas também apresentou tamanho de cristalito de YSZ:CeO<sub>2</sub> sem variação expressiva, porém o menor tamanho de cristalito obtido foi para a amostra TC. Estes dados indicam que o tratamento por micro-ondas pode influenciar os tamanhos de grão do corpo sinterizado e que em geral tende a diminuir o tamanho de cristalito do óxido de níquel.

#### ***4.4 Dilatometria***

O comportamento de sinterização dos compactos cerâmicos foi estudado por análise dilatométrica com temperatura limite de 1400 °C e rampa de 10 °C min<sup>-1</sup>. Os compactos foram preparados com pó calcinado a 500 °C por 4 h. As curvas de retração linear, assim como as taxas de retração obtidas, são mostradas na Figura 16.



**Figura 16:** Curvas de retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura dos compactos preparados com pós calcinados a 500 °C por 4 h das rotas 1 (a) e 2 (b).

Analisando-se as curvas de retração linear da rota 1 (Fig. 16a), até aproximadamente 1000 °C não houve retração linear significativa. A temperatura de início do processo de sinterização ocorre em ~1050 °C. Pelas curvas diferenciais tem-se o ponto de máxima taxa de retração, situado em T ~1270 °C. O fim do processo de sinterização é caracterizado por uma região de dimensão linear independente da temperatura. As amostras TC e HMO apresentaram o início deste patamar em T > 1320 °C. Como a amostra CP não apresentou este patamar pode-se dizer que os tratamentos térmicos TC e HMO contribuíram para uma melhor sinterabilidade dos compactos. A retração linear total obtida foi de aproximadamente 19 %, 22 % e 23 % para as amostras CP, TC e HMO, respectivamente. A retração diametral obtida foi muito próxima da retração linear, com valores de ~20 %, 20 % e 21 % para as amostras CP, TC e HMO respectivamente.

A Fig. 16b mostra as curvas de retração linear e taxas de retração para os compactos preparados com pós calcinados a 500 °C por 4 h da rota 2. Para T < 600 °C não houve retração linear significativa em nenhuma das amostras. Para T > 600 °C inicia-se uma retração linear gradual. Analisando-se as curvas diferenciais, em T ~1200 °C tem-se o início de uma alta taxa de retração, indicando o início do processo de sinterização. Até este ponto, todos os compactos apresentaram uma retração linear de ~5 %. A máxima taxa de retração ocorre em T ~1270 °C. Para as três amostras, CP, TC e HMO, identificam-se em T > 1300 °C patamares de dimensão linear constante, caracterizando o término do processo de sinterização. As retrações lineares totais foram de 22 %, 18 % e 19 % para as amostras CP, TC e HMO, respectivamente. A variação diametral, da mesma forma ao encontrado para a rota 1, teve valores próximos às retrações lineares, sendo de ~ 20 % para as três amostras.

A densidade dos corpos a verde (obtidos após compactação) foi calculada geometricamente, para as rotas 1 e 2. A densidade aparente após a análise dilatométrica dos compactos das rotas 1 e 2, foi obtida pelo método de Arquimedes de acordo com a Equação 5. A Tabela 11 apresenta estes resultados.

**Tabela 11:** Densidade do corpo a verde ( $\rho_0$ ) e aparente ( $\rho$ ) dos compactos preparados com pó calcinado das rotas de síntese 1 e 2, utilizados para análises de dilatométrica.

Rota de síntese	Densidades	CP	TC	HMO
1	$\rho_0(\text{g cm}^{-3})$	2,830(3)	-	2,705(3)
	$\rho(\text{g cm}^{-3})$	5,77(9)	5,67(5)	5,84(17)
	$\rho / \rho_0$	2,04(3)	-	2,16(6)
2	$\rho_0(\text{g cm}^{-3})$	2,765(2)	2,567(2)	2,639(2)
	$\rho(\text{g cm}^{-3})$	6,29(6)	6,46(4)	6,38(5)
	$\rho / \rho_0$	2,28(2)	2,51(2)	2,42(2)

Não foi possível o cálculo da densidade a verde da amostra TC devido à fragilidade do compacto. Por meio da fração  $\rho/\rho_0$  pode ser avaliada a densificação dos compactos após a sinterização ocorrida durante a dilatométrica. Para a rota 1 a amostra HMO apresentou uma fração  $\rho/\rho_0 = 2,16$  valor superior ao obtido para a amostra CP, de 2,04. Para a rota 2 as amostras apresentaram maior taxa de densificação em relação à rota 1, com maiores valores de  $\rho/\rho_0$ . As amostras TC e HMO apresentaram as maiores taxas de densificação com  $\rho/\rho_0 = 2,51$  e 2,42, respectivamente.

Não foi efetuado análises de difração de raios X nas amostras sinterizadas por dilatométrica. Desta forma o cálculo da densidade teórica considerando-se a formação de solução sólida YSZ:CeO<sub>2</sub> não pôde ser efetuado, devido a ausência do parâmetro de rede. Porém, é possível calcular a densidade teórica utilizando-se as proporções de fase obtidas por EDX (Tabelas 3 e 4) e parâmetros de rede obtidos por difração de raios X (Tabela 9) para os compactos sinterizados a 1200 °C por 3 h. Para as amostras da rota 2, foram utilizados valores de parâmetros de rede referentes a amostras sinterizadas em forno convencional resistivo. A Tabela 12 mostra as densidade teóricas calculadas e a relação com a densidade aparente para os compactos analisados por dilatométrica.

**Tabela 12:** Densidade teórica ( $\rho_T$ ) e sua relação com a densidade aparente ( $\rho$ ).

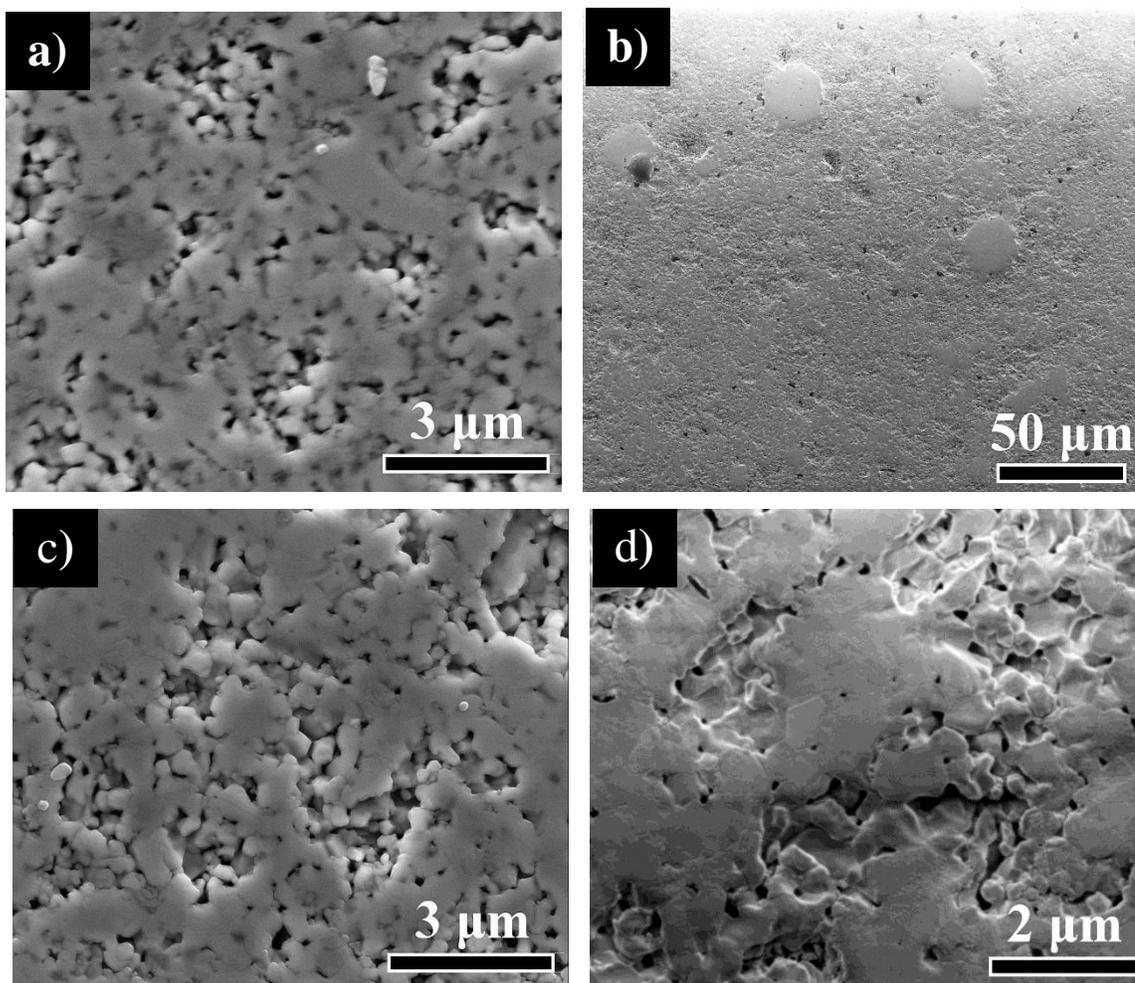
Rota de síntese	Densidades	CP	TC	HMO
1	$\rho_T$ (g cm <sup>-3</sup> )	6,13	6,16	6,12
	$\rho / \rho_T$ (%)	94,1(1)	92,0(1)	95,4(3)
2	$\rho_T$ (g cm <sup>-3</sup> )	6,48	6,46	6,51
	$\rho / \rho_T$ (%)	97,1(1)	100,0(1)	98,0(1)

Os valores da densidade teórica entre as amostras CP, TC e HMO não são exatamente iguais devido a ligeiras diferenças nos parâmetros de rede da fase YSZ:CeO<sub>2</sub>. Em média os compactos apresentaram  $\rho/\rho_T \sim 94\%$  e  $\sim 99\%$  para as rotas 1 e 2 respectivamente. Semelhante ao observado para a fração  $\rho/\rho_0$ , a rota 2 apresenta maiores valores de  $\rho/\rho_T$ , provavelmente devido ao maior teor das fases NiO e CeO<sub>2</sub>. Para a rota 1 a amostra HMO exibiu o maior valor de  $\rho/\rho_T$  de  $\sim 95\%$ . Já para a rota 2, o maior valor apresentado foi da amostra TC,  $\rho/\rho_T \sim 100\%$ .

#### 4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo

A microestrutura de amostras sinterizadas a 1200 °C foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Utilizou-se uma temperatura de sinterização abaixo da temperatura de máxima taxa de retração obtida por análise dilatométrica ( $\sim 1270$  °C), buscando a visualização de uma diferença de densificação entre as amostras (CP, TC e HMO). O efeito destes tratamentos térmicos na densificação dos corpos compactados, após a sinterização, talvez fosse menos nítido se utilizada uma temperatura de sinterização maior que 1270 °C.

As superfícies dos compactos foram polidas com pasta de diamante e atacadas termicamente, a 1150 °C por 15 min e foram observadas usando elétrons secundários. A Figura 17 mostra as imagens obtidas para amostras preparadas com pó coprecipitado (CP) e tratado por sistema hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO) da rota 1, sinterizadas a 1200 °C por 3 h.



**Figura 17:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura, obtidas para compactos preparados com o pó CP (a) e HMO (b, c, d) da rota 1, sinterizados a 1200 °C por 3 h, em forno convencional resistivo.

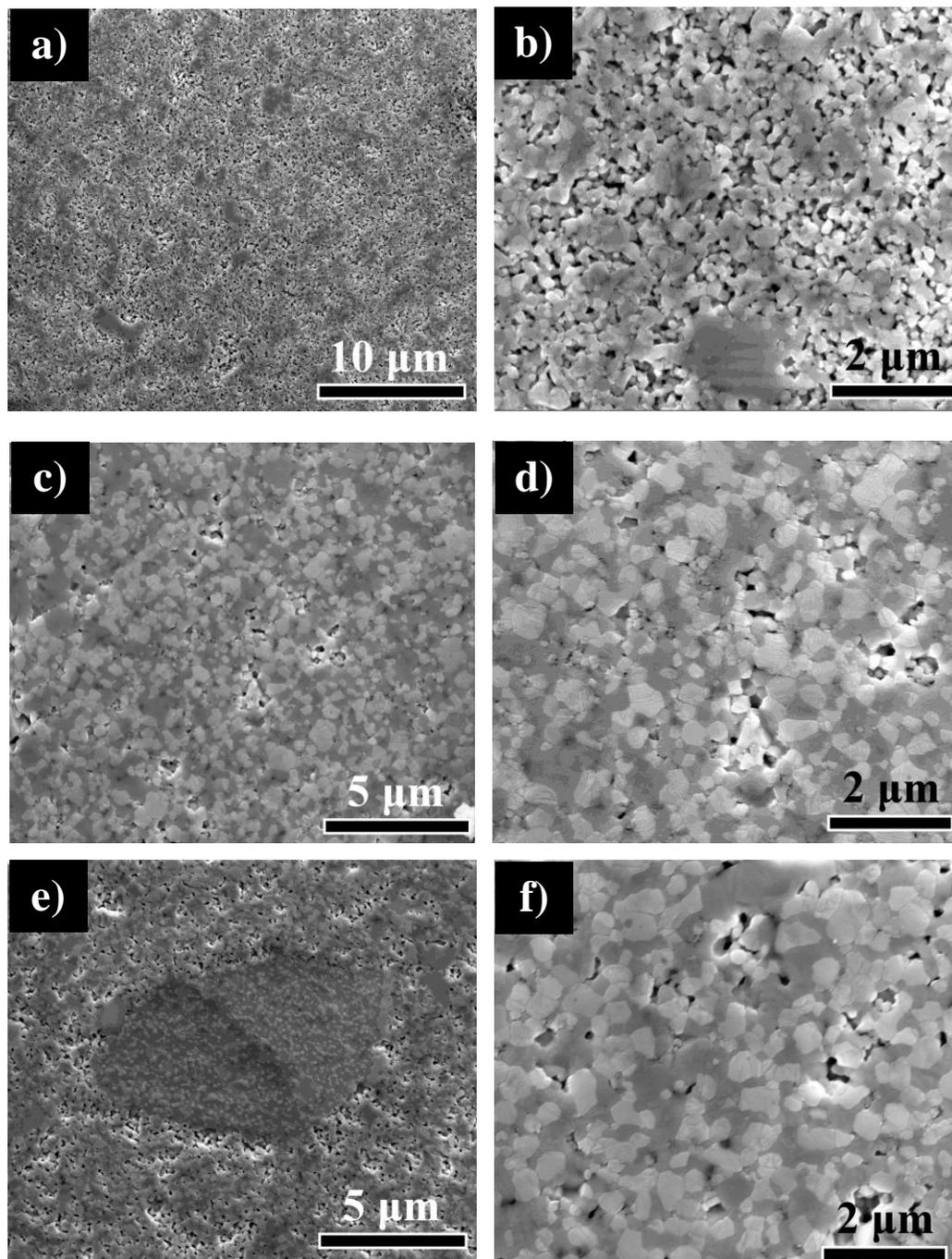
As imagens revelam uma microestrutura relativamente porosa com algumas regiões de maior densificação distribuídas de forma heterogênea. As regiões porosas e densas não puderam ser associadas à predominância de uma fase específica. Na imagem de maior magnificação 3d da amostra HMO (Fig. 17d) é possível identificar alguns grãos, de tamanho estimado grosseiramente de 300 nm. Entretanto, não foi possível definir a distribuição das fases pelo contraste das imagens. A relativa baixa temperatura de sinterização (1200 °C) não foi suficiente para a densificação das amostras. A Tabela 13 mostra os valores de densidade aparente das amostras da rota 1.

**Tabela 13:** Densidades aparentes ( $\rho$ ) e teóricas ( $\rho_T$ ) dos compactos sinterizados a 1200 °C por 3 h, preparados com pós da rota 1.

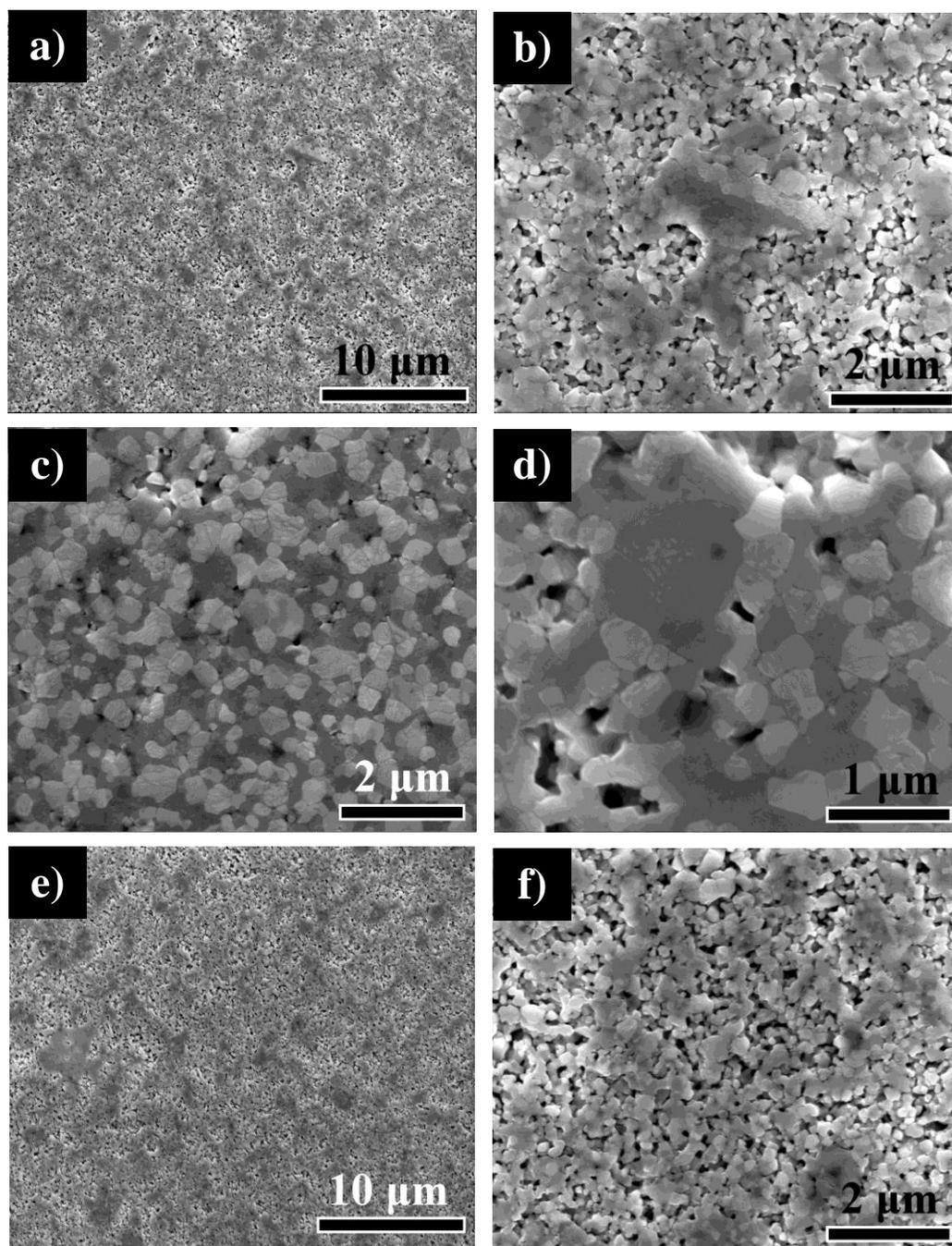
Densidades	CP	TC	HMO
$\rho(\text{g cm}^{-3})$	5,04(6)	5,04(5)	5,19(8)
$\rho_T(\text{g cm}^{-3})$	6,13	6,16	6,12
$\rho / \rho_T(\%)$	82,2(9)	81,8(8)	84,8(9)

As densidades teóricas ( $\rho_T$ ) foram calculadas pela regra da mistura (Equação 6) utilizando as proporções obtidas por EDX (Tabela 3). Foi levado em consideração no cálculo, a formação de solução sólida YSZ:CeO<sub>2</sub>, de acordo com a Equação 7. A diferença de  $\rho_T$  entre as amostras é um reflexo da diferença entre parâmetros de rede obtidos por DRX. Não houve diferença significativa de densificação ( $\rho/\rho_T$ ) nas amostras estudadas, cujo valor médio foi de ~83 %. Entretanto, as amostras HMO apresentaram densidade ligeiramente maior em relação aos demais tratamentos térmicos.

Amostras preparadas pela rota 2 foram sinterizadas a 1200 °C por 3 h em forno convencional resistivo e em forno micro-ondas. As respectivas micrografias são exibidas nas Figuras 18 e 19.



**Figura 18:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura, obtidas para compactos da rota 2 preparados com pós CP (a, b), TC (c, d) e HMO (e, f) sinterizados a 1200 °C por 3 h em forno convencional resistivo.



**Figura 19:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura, obtidas para compactos da rota 2 preparados com pós CP (a, b), TC (c, d) e HMO (e, f) sinterizados a 1200 °C por 3 h em forno micro-ondas.

Nestas amostras foi possível diferenciar nas imagens de maior aumento, os grãos de NiO e YSZ:CeO<sub>2</sub>. Esta diferenciação é possível pois as fases apresentam um contraste devido suas massas atômicas. O NiO por ter menor peso atômico ( $\sim 75 \text{ g mol}^{-1}$ ) corresponde

aos grãos mais escuros, enquanto a YSZ:CeO<sub>2</sub> (~ 125 g mol<sup>-1</sup>) corresponde aos grãos mais claros. Verifica-se uma homogeneidade na distribuição de fases em todas as amostras analisadas. Os grãos apresentaram formato irregular e tamanho médio submicrométrico, estimados em ~150 nm para NiO e ~350 nm para YSZ:CeO<sub>2</sub>, sem variação observada entre as amostras. Os tamanhos médios de grão se mostraram independentes ao tipo de sinterização utilizada.

A adição de NiO inibe o crescimento de grãos da YSZ, afetando o tamanho e forma dos grãos de YSZ. Quanto menor a concentração de NiO, maior o tamanho médio de grãos YSZ [105].

De forma análoga ao observado nas imagens da rota 1, há a presença de poros, justificada pela baixa densificação dos compactos, exibidas na Tabela 14.

**Tabela 14:** Densidades aparentes ( $\rho$ ) e teóricas ( $\rho_T$ ) dos compactos sinterizados a 1200 °C por 3 h em forno convencional e micro-ondas, preparados com pós da rota 2.

Sinterização	Densidades	CP	TC	HMO
Forno convencional	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	5,87(4)	5,63(6)	5,81(6)
	$\rho_T$ (g cm <sup>-3</sup> )	6,48	6,46	6,51
	$\rho / \rho_T$ (%)	90,6(6)	87,2(9)	89,3(9)
Forno micro-ondas	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	4,65(4)	4,50(5)	4,65(6)
	$\rho_T$ (g cm <sup>-3</sup> )	6,53	6,49	6,49
	$\rho / \rho_T$ (%)	71,2(6)	69,4(8)	71,7(9)

A densidade teórica foi calculada utilizando-se a Equação 6 com as proporções de fase obtidas por EDX (Tabela 4). A formação de solução sólida YSZ:CeO<sub>2</sub> também foi considerada no cálculo de acordo com a Equação 7.

A temperatura de sinterização utilizada, abaixo da temperatura de máxima taxa de retração linear (1270 °C) foi o fator responsável para a baixa densificação das amostras. Comparando-se as amostras CP, TC e HMO para um mesmo tipo de sinterização, não há diferença expressiva de  $\rho/\rho_T$ . Porém, comparando-se os tipos de sinterização, é observado que as amostras sinterizadas em forno convencional apresentaram uma maior densificação, com

$\rho \sim 89 \% \rho_T$ , enquanto que a sinterização em forno micro-ondas resultou em amostras com densidade aparente menor, com  $\rho \sim 71 \% \rho_T$ , um resultado não esperado. Desta forma, a diferença da densificação das amostras nos dois fornos está provavelmente relacionada com algum parâmetro experimental, e não efetivamente ao tipo de forno utilizado. Experimentos adicionais mais detalhados são necessários para se avaliar se há alguma influencia do tipo de forno usado na sinterização dos compósitos, incluindo uma calibração do forno micro-ondas para se aferir se a temperatura programa foi atingida durante a sinterização.

#### ***4.6 Medidas de Espectroscopia de Impedância***

As propriedades elétricas de compactos sinterizados, preparados com pós calcinados, foram estudadas por espectroscopia de impedância. As condições de sinterização foram 1200 °C por 3 h em forno resistivo (rotas 1 e 2) e micro-ondas (rota 2). As medidas foram realizadas entre 100-700 °C ao ar. As amostras da rota 1 também foram analisadas sob atmosfera de argônio (pressão parcial de oxigênio de ~1 ppm).

Os dados de impedância são apresentados em diagramas de Nyquist, que consistem da parte imaginária negativa da impedância ( $-Z''$ ) em função da parte real ( $Z'$ ). Os valores foram normalizados pelo fator geométrico  $k$  das amostras, calculados de acordo com a Equação 14.

$$k = \frac{S}{l} = \frac{\pi\Phi^2}{4l} \quad (14)$$

onde  $S$  é a área transversal à direção da corrente elétrica aplicada,  $\Phi$  o diâmetro do compacto e  $l$  sua espessura atravessada pela corrente. A Tabela 15 exhibe as características geométricas dos compactos utilizados nas medições.

**Tabela 15:** Diâmetro ( $\Phi$ ), espessura ( $l$ ) e fator geométrico ( $k = S / l$ ) dos compactos sinterizados utilizados nas medidas de espectroscopia de impedância.

Sinterização	Amostra	$\Phi$ (mm)	$l$ (mm)	$k$ (cm)
Rota 1 Convencional	CP	7,937(1)	0,936(1)	5,2860
	TC	7,935(1)	0,959(1)	5,1566
	HMO	7,846(1)	0,949(1)	5,0947
Rota 2 Convencional	CP	7,203(1)	1,057(1)	3,8552
	TC	7,206(1)	1,063(1)	3,8366
	HMO	7,163(1)	1,047(1)	3,8489
Rota 2 Micro-ondas	CP	7,774(1)	0,862(1)	5,4584
	TC	7,839(1)	0,879(1)	5,4906
	HMO	7,775(1)	0,863(1)	5,5015

Os mecanismos de transporte dos compósitos foram estudados com gráficos tipo Arrhenius, e as energias de ativação foram calculadas de acordo com a expressão:

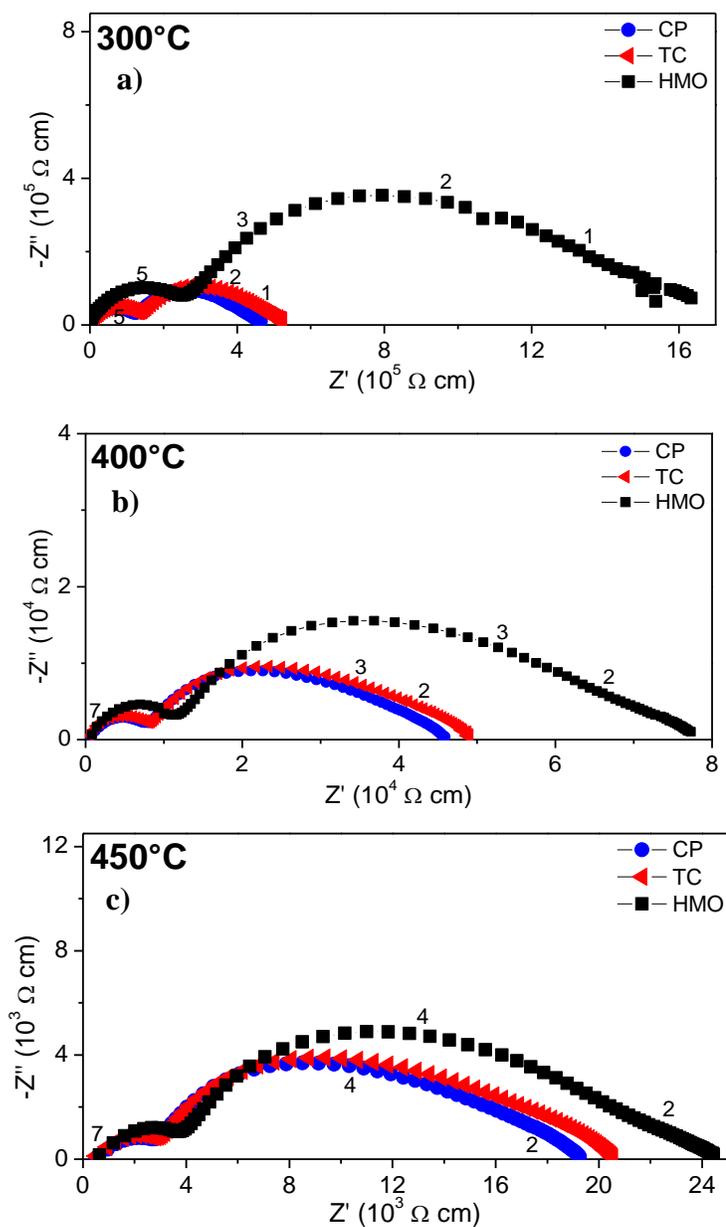
$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \Rightarrow \ln \sigma = \ln\left(\frac{\sigma_0}{T}\right) - \frac{E_a}{k_B T} \quad (15)$$

onde  $\sigma_0/T$  é o fator pré-exponencial que reflete a concentração dos portadores de carga e  $E_a$  a energia de ativação relacionada com a mobilidade destes portadores [106].

A YSZ é conhecida por ser um condutor iônico com mecanismo de transporte de vacâncias de oxigênio termicamente ativado, com  $E_a \sim 1$  eV em uma larga faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio [4]. O óxido de níquel é um semiconductor tipo p com lacunas de elétrons como portadores de carga, devido à vacâncias de Ni [107]. O NiO apresenta uma descontinuidade nas curvas Arrhenius em torno da temperatura de Néel ( $T_N \sim 250$  °C), com energias de ativação  $E_a \sim 0,7$  eV para  $T < T_N$  e  $E_a \sim 0,3$  eV para  $T > T_N$  [107].

#### 4.6.1 Compósitos - rota 1

A Figura 20 mostra os diagramas de impedância para as amostras NiO-YSZ-CeO<sub>2</sub> da rota 1, medidos entre 300 °C e 450 °C.



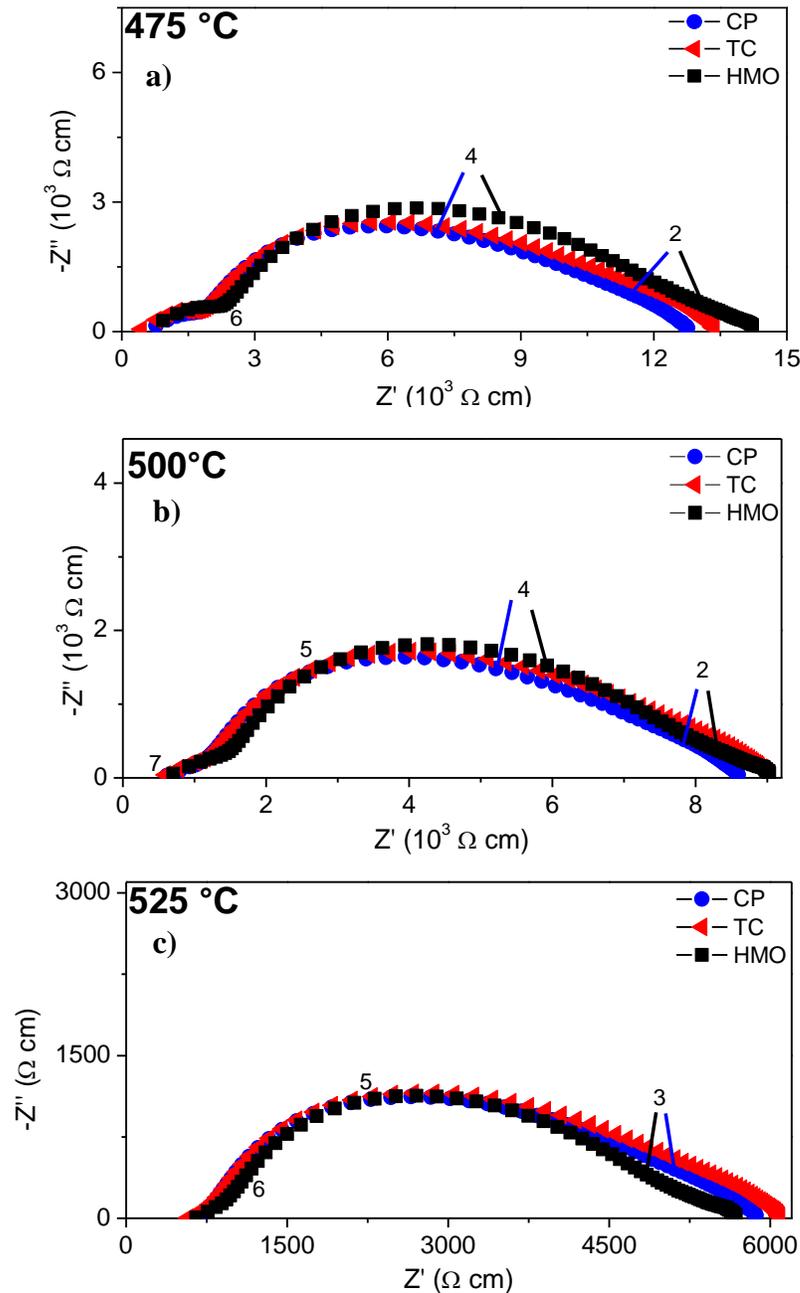
**Figura 20:** Diagramas de impedância medidos a 300 °C (a), 400 °C (b) e 450 °C (c) das amostras preparadas com pós obtido por precipitação seletiva (CP), tratamento térmico convencional (TC) e tratamento em micro-ondas (HMO) sintetizadas pela rota 1. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência.

Os diagrama de impedância das amostras CP, TC e HMO exibiram em  $T = 300 \text{ °C}$  (Figura 20a) ao menos dois semicírculos. O primeiro na região de altas frequências, cuja frequência de relaxação ( $f_0$ ) é  $\sim 10^5 \text{ Hz}$ , e um segundo, de maior magnitude, em menores frequências com

$f_0 < 1$  kHz. É interessante notar que as amostras possuem diagramas qualitativamente muito similares, no entanto a amostra HMO possui maior magnitude evidenciando maior resistência elétrica total nesta faixa de temperatura. Com o aumento da temperatura ( $T > 400$  °C) identifica-se mais uma componente em baixa frequência ( $f_0 \sim 10^2$  Hz). Entretanto, o aumento da temperatura resulta em uma rápida diminuição da resistência elétrica da amostra HMO, a qual assume valores totais de resistência elétrica próximos às demais amostras em  $T \sim 450$  °C.

No caso de eletrólitos sólidos cerâmicos, como o YSZ, é bem estabelecido que o semicírculo correspondente à região de altas frequências é associado com fenômenos de transporte que ocorrem no interior do grão (*bulk*) e o semicírculo de frequência intermediária é atribuído ao bloqueio dos portadores de carga, sobretudo por contornos de grão, e outros eventuais constituintes microestruturais como poros, trincas e impurezas [108, 109]. Porém, no caso dos compósitos NiO-YSZ-CeO<sub>2</sub>, com condução mista (iônica e eletrônica), estas atribuições não são diretas devido a vários fenômenos de transporte em diferentes interfaces, como contornos de grão de diferentes fases (condutora eletrônica, NiO e iônica, YSZ). Neste estudo, será dado foco na análise da resistência elétrica total dos compósitos NiO-YSZ-CeO<sub>2</sub>, que leva em conta a contribuição de todos os processos de transporte. Para se avaliar com exatidão o fenômeno correspondente a cada semicírculo, outras análises são necessárias como a variação do material de eletrodo e da atmosfera de medida.

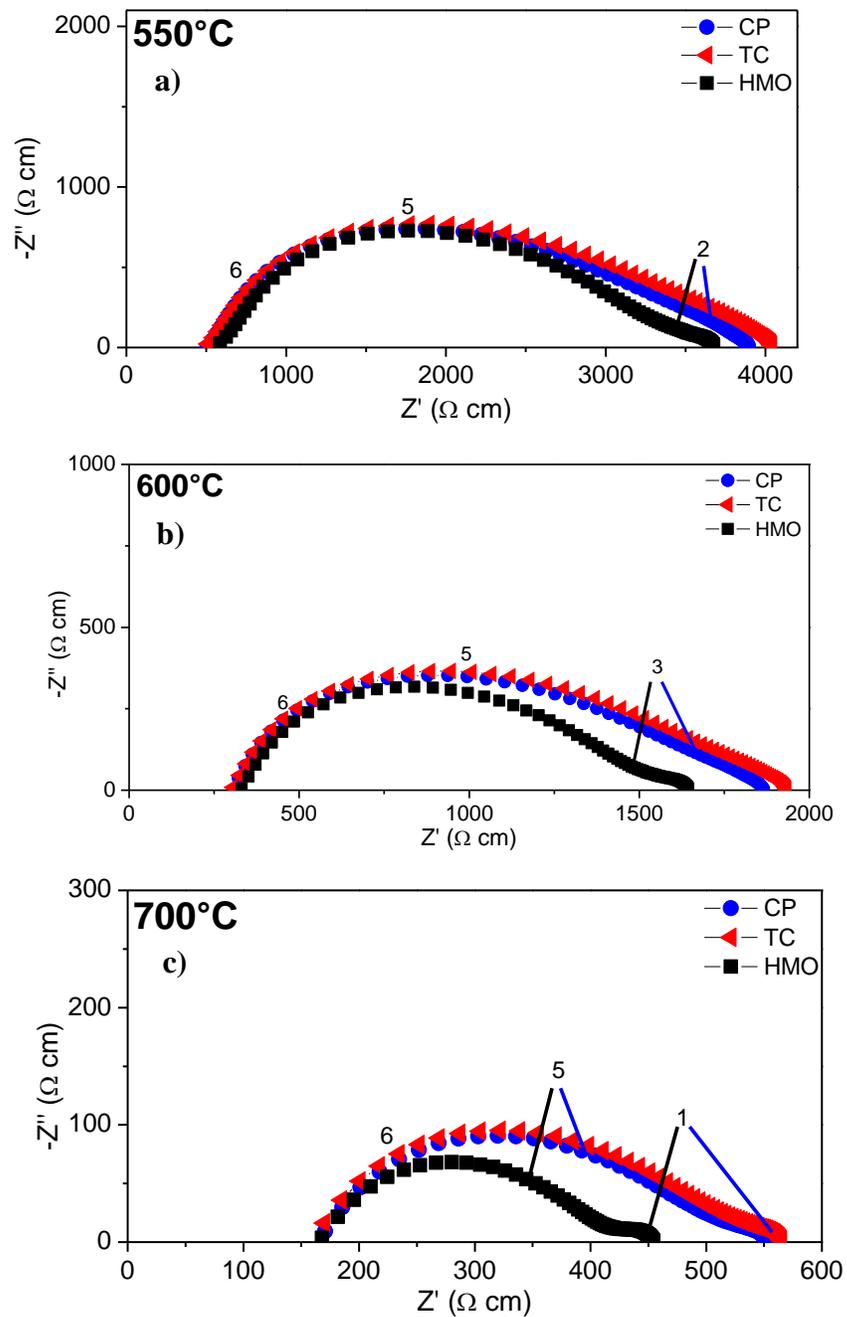
A Figura 21 exhibe os diagramas de impedância obtidos para temperaturas entre 475 °C e 525 °C.



**Figura 21:** Diagramas de impedância obtidos a 475 °C (a), 500 °C (b) e 525 °C (c) das amostras preparadas com pós obtido por precipitação seletiva (CP), tratamento térmico convencional (TC) e tratamento em micro-ondas (HMO) sintetizadas pela rota 1. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência.

Com o aumento da temperatura de medida dos diagramas da o semicírculo de altas frequências, provavelmente relacionado ao transporte nos grãos (*bulk*), vai

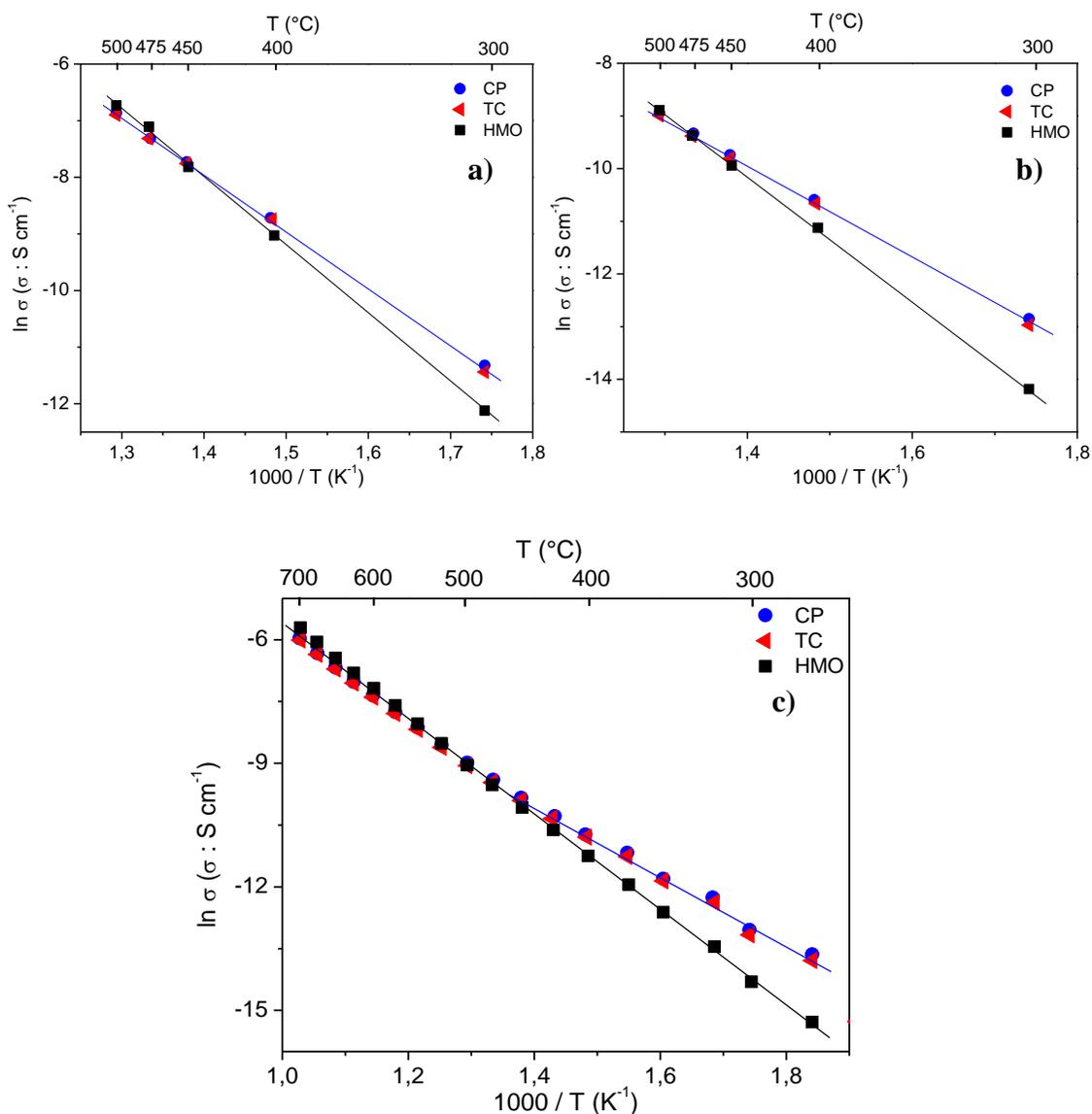
progressivamente sendo dominado por efeitos parasitas indutivos e é praticamente suprimido acima de 500 °C. Desta forma, para  $T > 500$  °C as componentes resistivas mais significativas são os semicírculos de frequência intermediária ( $f_0 \sim 10^5$  Hz) e baixa ( $f_0 < 10^3$  Hz). É possível observar na Fig. 21 que a tendência observada anteriormente na análise dos diagramas da Fig. 20, de que a resistência elétrica da amostra HMO decresce com o aumento da temperatura em uma taxa mais rápida que as demais. Esta tendência é evidenciada nos diagramas medidos entre 475 °C e 525 °C, mostrados na Figura 21. Em temperaturas acima de 500 °C, como a medida em  $T = 525$  °C (Figura 21c), a amostra HMO se torna menos resistiva que as demais.



**Figura 22:** Diagramas de impedância obtidos a 550 °C (a), 600 °C(b) e 700 °C(c) das amostras como preparada (CP), com tratamento térmico convencional (TC) e tratamento em micro-ondas (HMO) sintetizados pela rota 1. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência.

Verifica-se que, na faixa de temperatura dos diagramas da Figura 22 (550 °C a 700 °C), que a componente de alta frequência não é resolvida devido à indutância parasita característica do sistema de medidas. Entretanto, os diagramas de impedância podem ser usados para se estimar a resistência total das amostras nesta faixa de temperatura. Os diagramas medidos em altas temperaturas evidenciam que a diminuição da resistência elétrica com o aumento da temperatura é mais pronunciada para a amostra HMO, indicando que esta amostra possui maior energia de ativação para o processo de condução elétrica.

Para se investigar os processos de transporte envolvidos, foram construídos gráficos tipo Arrhenius da condutividade elétrica, calculada com base nos valores de resistência elétrica obtidos pelos diagramas de impedância. Para a faixa de temperatura onde foi possível a resolução do semicírculo de alta frequência devido ao baixo efeito indutivo ( $T < 500$  °C), pôde-se separar a contribuição à resistência elétrica total associada à componente de alta frequência e as componentes de frequências intermediária e baixa. A Figura 28 mostra os gráficos tipo Arrhenius das amostras da rota 1.



**Figura 23:** Gráfico tipo Arrhenius da condutividade elétrica associada à componente de alta frequência (a), soma das componentes de frequência intermediária e baixa (b) e condutividade elétrica associada a todas as componentes (c) para as amostras da rota 1. As retas representam os ajustes lineares efetuados.

Nota-se que as amostras CP e TC possuem magnitudes da resistência de todas as componentes próximas e a dependência da condutividade elétrica com a temperatura é similar para estas amostras. A Tabela 16 mostra as energias de ativação ( $E_a$ ) calculadas pela Equação 15.

**Tabela 16:** Energias de ativação (em eV) calculadas para as componentes de alta e baixa frequência (na faixa de temperatura 300 – 500 °C) e para a contribuição total.

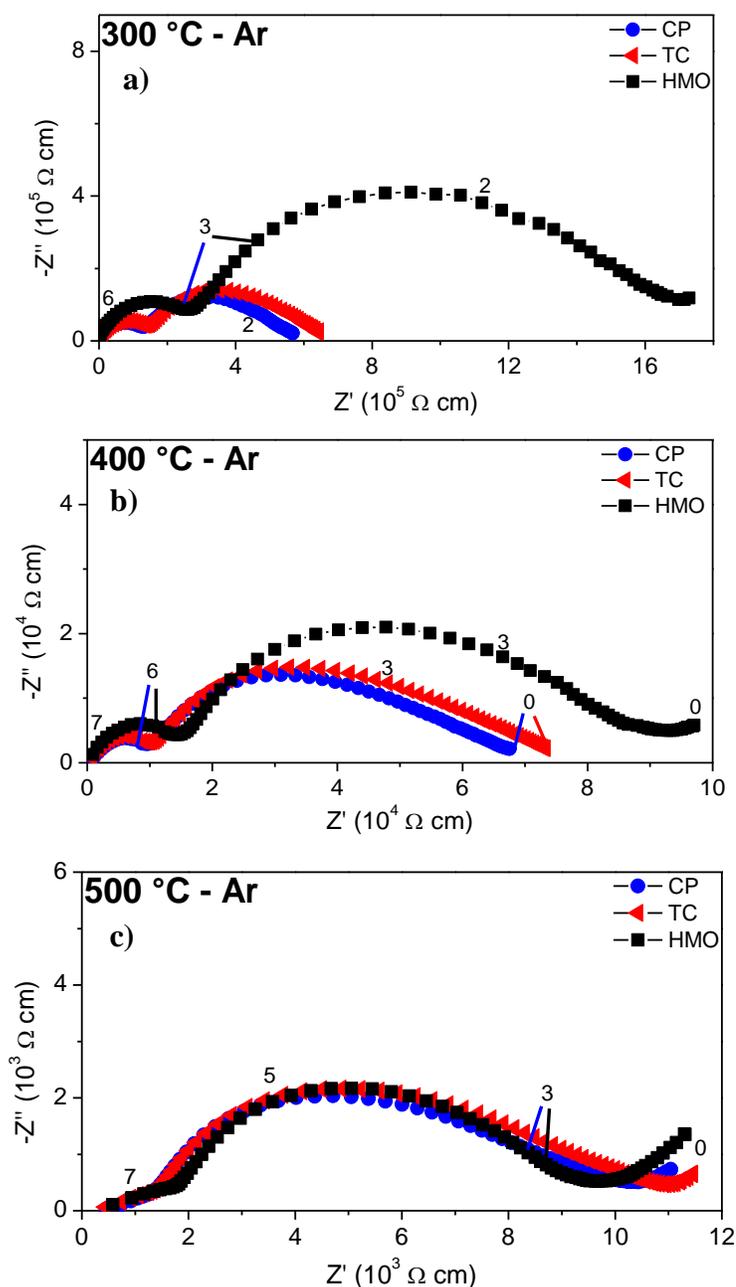
	$E_a$ frequência	$E_a$ frequência	$E_a$ Total	
	alta	baixa	$T < 500$ °C	$T > 500$ °C
<b>CP</b>	0,85 (5)	0,75(6)	0,73(17)	0,97(10)
<b>TC</b>	0,87(10)	0,76(8)	0,74(16)	0,98(9)
<b>HMO</b>	1,00(13)	1,00(6)	1,03(7)	1,03(7)

Três aspectos importantes são destacados a partir dos dados da Tabela 16: i) as amostras CP e TC têm comportamento muito similar, como antevisto pela análise qualitativa dos diagramas; ii) estas amostras apresentam uma diferença entre os valores de  $E_a$  obtidos para as duas componentes separadas, ou seja, a componente de alta frequência tem  $E_a$  maior do que a componente de baixa frequência; e iii) a amostra HMO tem maiores valores de  $E_a \sim 1$  eV, equivalente para as duas componentes. Estes aspectos indicam que há diferenças do ponto de vista elétrico entre as amostras que não são facilmente detectadas pelas demais técnicas de análise microestruturais apresentadas (densidade aparente, DRX e MEV), a partir das quais não se revelaram diferenças apreciáveis entre as amostras sinterizadas. As amostras CP e TC apresentam valores de  $E_a$  intermediários entre o do condutor iônico ( $\sim 1$  e V) e o semiconductor ( $\sim 0,7$  e V), indicando que mesmo em frações volumétricas relativamente baixas ( $\sim 27$  vol%) a contribuição eletrônica é apreciável e possivelmente associada à componente de baixa frequência, que apresenta valores menores de  $E_a$ . Por outro lado, a amostra HMO exibe valores de  $E_a \sim 1$  eV, evidenciando um comportamento mais próximo do condutor iônico (YSZ). Isto é um indicativo de que a componente de baixa frequência medida para amostra HMO deve ser dominada pelos contornos de grão da YSZ. Do ponto de vista microestrutural esta diferença nas propriedades elétricas poderia ser resultante de um menor tamanho médio de grão da YSZ na amostra HMO, com uma maior densidade de contornos de grão, ou, por exemplo, uma menor conectividade entre os grãos de NiO. Entretanto, maior densidade de contornos de grão de YSZ poderia resultar em amostras mais resistivas em altas temperaturas, contrariamente ao observado para a amostra HMO. A menor conectividade dos grãos de NiO

na amostra HMO diminui a contribuição da fase condutora eletrônica para a condutividade elétrica total e pode ser resultado de diferenças na forma e distribuição de tamanhos das fases do compósito. Entretanto, as análises de MEV dessas amostras se mostraram difíceis e as possíveis diferenças microestruturais evidenciadas pelas medidas elétricas não puderam ser confrontadas com análises quantitativas das microestruturas. De fato, uma análise detalhada das propriedades elétricas destes condutores não é trivial, devido a diversos fatores, como a forte dependência com a temperatura da condutividade elétrica das fases e a influência da microestrutura, na qual o óxido de níquel, a solução sólida zircônia:íttria:céria e poros têm papéis intrincados para as propriedades elétricas destes compósitos.

Nota-se no gráfico de Arrhenius para a contribuição total (Fig. 23c) que as amostras CP e TC possuem magnitudes similares e comportamento da condutividade em função da temperatura, com um ponto de inflexão na curva Arrhenius em  $T \sim 500$  °C. As energias de ativação para as amostras CP e TC foram próximas, com valores de  $\sim 0,7$  eV para  $T < 500$  °C e  $\sim 0,98$  eV para  $T > 500$  °C. Os valores de  $E_a$  juntamente com a mudança de comportamento para  $T > 500$  °C mostram que as propriedades de transporte dos compósitos são influenciadas pelo NiO, sugerindo que o semiconductor está próximo do limite de percolação na matriz de YSZ. Esta influência do transporte eletrônico é mais evidente em baixas temperaturas, na região em que a YSZ exibe valores de condutividades muito baixos se comparados ao do NiO. Em  $T > 500$  °C, as amostras assumem valores de  $E_a$  próximos a 1 eV indicando a predominância do transporte iônico de íons oxigênio [4]. É interessante notar que apenas a amostra HMO apresenta comportamento linear ao longo de toda a faixa de temperatura medida, com  $E_a \sim 1$ , eV. As demais amostras, CP e TC, apresentam uma inflexão na energia de ativação em  $T \sim 500$  °C. Esta característica reforça a hipótese de que as propriedades elétricas são influenciadas, possivelmente, por mudanças microestruturais que derivam do tratamento de micro-ondas.

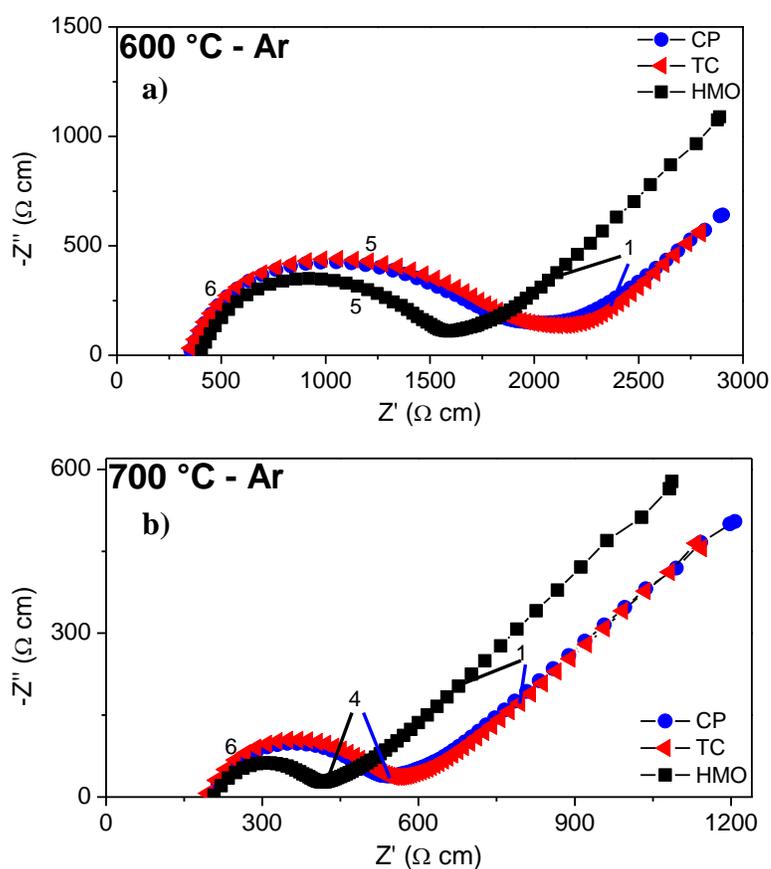
Para se estudar em maior detalhe as propriedades de transporte destes compósitos, foram realizadas medidas de impedância sob fluxo de argônio, com pressão parcial de oxigênio  $\sim 1$  ppm. A Figura 30 exibe os diagramas de impedância das amostras da rota 1 obtidos para temperaturas entre 300 °C e 500 °C sob fluxo de argônio.



**Figura 24:** Diagramas de impedância sob argônio obtidos a 300 °C (a), 400 °C(b) e 500 °C(c) sob fluxo de argônio para amostras CP, TC e HMO sintetizadas pela rota 1. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência.

Nas medidas sob fluxo de argônio é possível observar contribuições mais significativas das reações eletroquímicas em baixas frequências ( $< 1 \text{ kHz}$ ). Os demais domínios de frequências apresentam um comportamento similar ao discutido anteriormente para as medições ao ar.

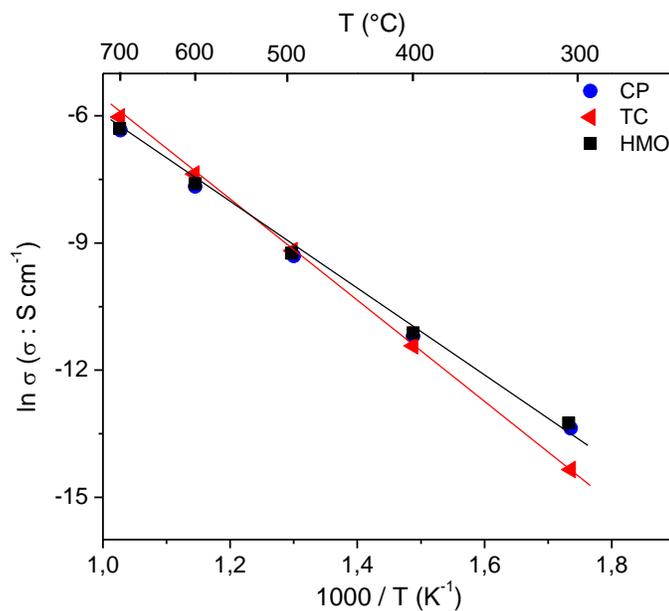
Nota-se que a amostra HMO possui magnitude de resistência elétrica total muito próxima às obtidas para as medidas ao ar, ao passo que a resistência total das amostras CP e TC varia de forma um pouco mais expressiva com a temperatura. Isto realça o caráter mais iônico da amostra HMO como mostrado pela interpretação do gráfico de Arrhenius. Outra informação que segue do Arrhenius da Fig. 24 é o comportamento similar das amostras para  $T > 500\text{ °C}$ ; desta forma, foram medidos diagramas de impedância sob fluxo de argônio para  $T = 600\text{ °C}$  e  $700\text{ °C}$ , mostrados na Figura 25.



**Figura 25:** Diagramas de impedância obtidos a  $600\text{ °C}$  (a) e  $700\text{ °C}$  (b) sob fluxo de argônio para amostras CP, TC e HMO sintetizados pela rota 1. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência.

Como esperado os valores de resistência elétrica são muito próximos para as duas atmosferas de medida em  $T > 500\text{ °C}$ , confirmando o caráter iônico do transporte nesta faixa de temperatura [4].

A partir dos diagramas medidos sob argônio foi construído o gráfico tipo Arrhenius da condutividade elétrica total, mostrado na Figura 26.



**Figura 26:** Gráfico tipo Arrhenius da condutividade elétrica total para amostras da rota 1 sob fluxo de argônio. As retas representam os ajustes lineares efetuados.

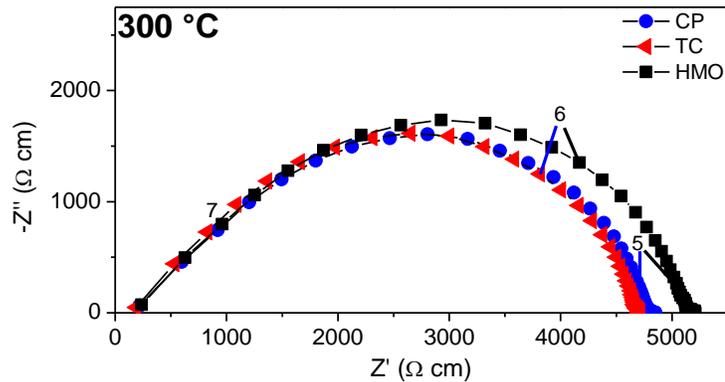
Sob argônio as amostras não exibiram mudança de inclinação em  $T \sim 500$  °C. As energias de ativação calculadas são mostradas na Tabela 17.

**Tabela 17:** Energias de ativação ( $E_a$ ) sob fluxo de argônio para as amostras da rota 1.

Amostra	$E_a$ (eV)
CP	0,85(24)
TC	1,01(3)
HMO	0,85(25)

#### 4.6.2 Compósitos- rota 2

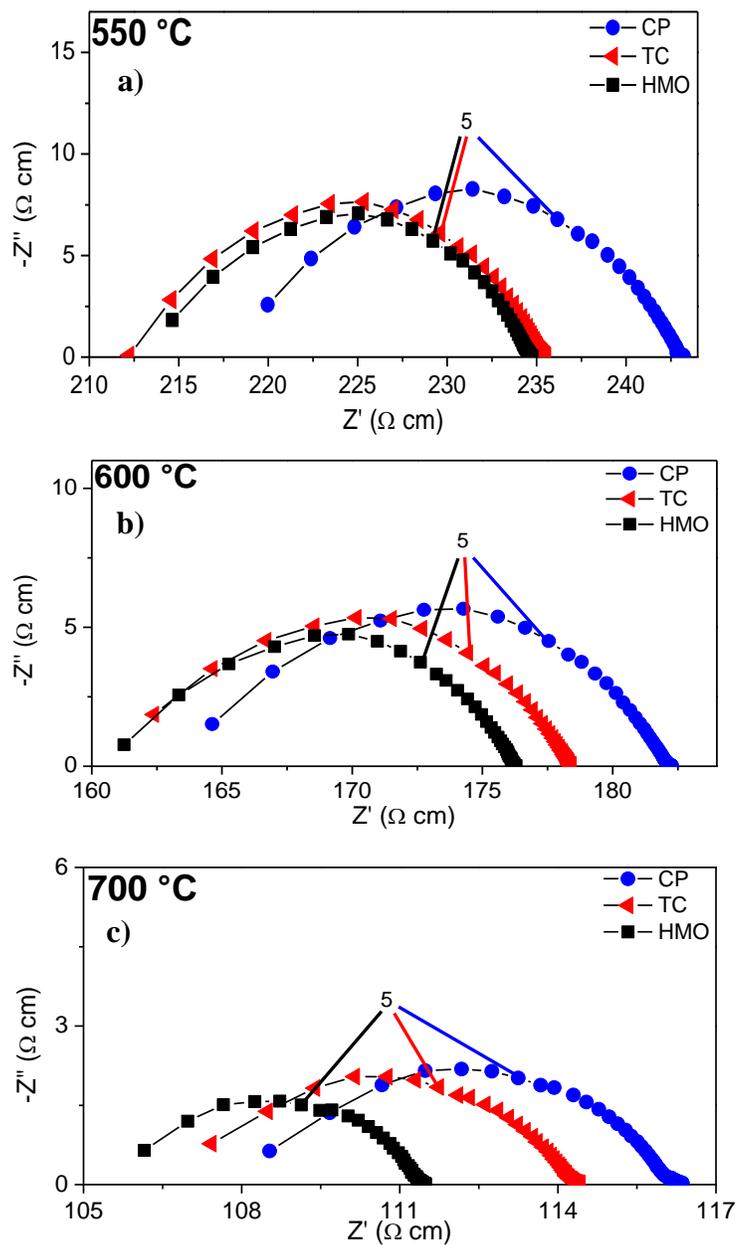
A Figura 27 apresenta os diagramas de impedância obtidos a 300 °C para os compactos sinterizados em forno convencional.



**Figura 27:** Diagramas de impedância obtido a 300 °C para amostras CP, TC e HMO sintetizados pela rota 2 e sinterizadas em forno convencional. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência.

As amostras da rota 2 possuem uma magnitude de resistência elétrica muito inferior em relação à rota 1, devido a maior concentração de NiO em sua composição. Esta baixa resistência faz com que os efeitos parasitas indutivos a altas frequências sejam mais pronunciados em temperaturas mais baixas, dificultando uma análise mais detalhada dos dados. Desta forma, as análises efetuadas para as amostras da rota 2 limitaram-se a resistência elétrica total dos compactos, em toda faixa de temperatura.

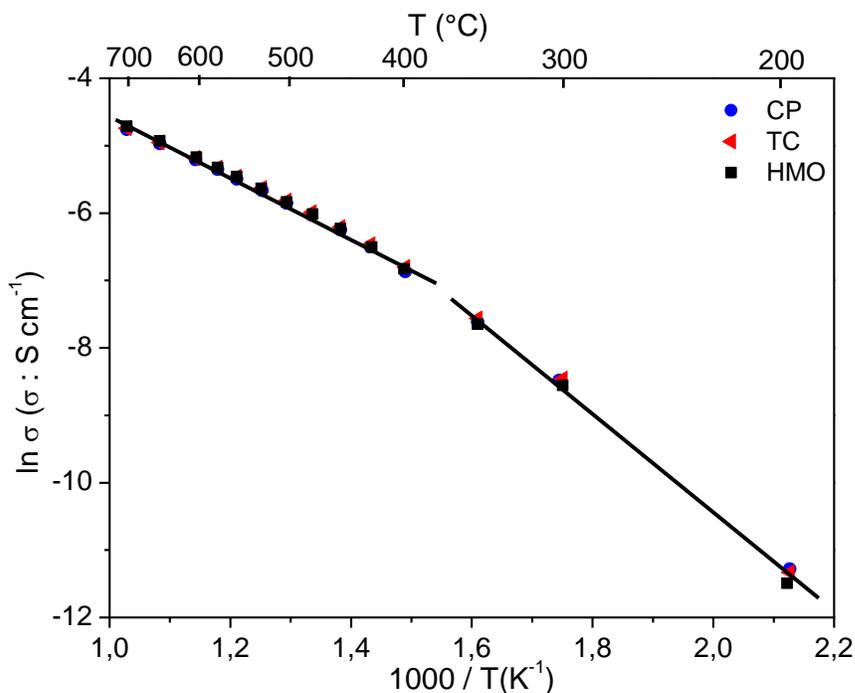
A Figura 28 mostra os diagramas de impedância para  $T = 550, 600$  e  $700$  °C.



**Figura 28:** Diagramas de impedância obtidos a 550 °C (a), 600 °C (b) e 700 °C (c) para amostras CP, TC e HMO sintetizadas pela rota 2. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência.

De maneira geral, os diagramas mostram o aumento da condutividade com o aumento da temperatura. Analogamente ao observado para a rota 1, a amostra HMO possui

uma diminuição da resistência elétrica com o aumento da temperatura mais pronunciada em relação às outras amostras, assumindo menores valores de resistência que as demais para temperaturas acima de  $T \sim 350$  °C. Este resultado indica uma maior energia de ativação de condução a altas temperaturas para a amostra HMO. Portanto, foram construídos gráficos tipo Arrhenius para estas amostras, mostrado na Figura 35.



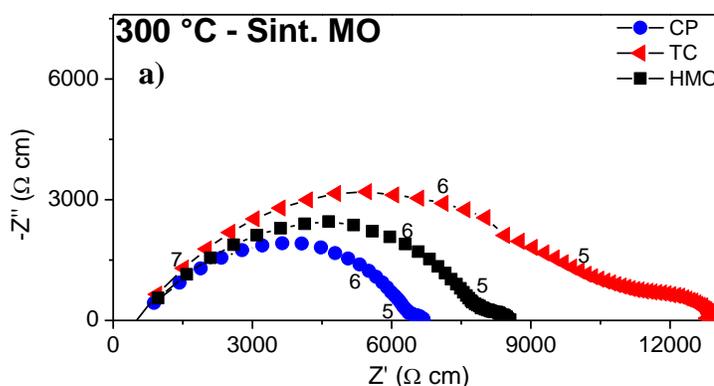
**Figura 29:** Gráfico tipo Arrhenius da condutividade elétrica total para os compactos da rota 2. As retas representam os ajustes lineares efetuados.

**Tabela 18:** Energias de ativação ( $E_a$ ) para os compactos da rota 2, sinterizados em forno convencional.

Amostra	Energia de Ativação (eV)	
	$T < 350$ °C	$T > 350$ °C
CP	0,630(8)	0,386(9)
TC	0,645(9)	0,378(8)
HMO	0,653(9)	0,391(8)

As amostras da rota 2 possuem uma fração volumétrica de NiO de  $\sim 60\%$ , levando-se em conta as proporções em massa obtidas por EDX e a formação de solução sólida YSZ:CeO<sub>2</sub>. Para todas as amostras, observou-se a quebra de linearidade da curva de Arrhenius em  $T \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ , resultando em uma menor energia de ativação para temperaturas mais altas. Esta descontinuidade é característica do comportamento de transporte do óxido de níquel nesta fração volumétrica ( $\sim 60\%$ ), indicando a percolação desta fase na matriz de YSZ [107], reforçando as análises de MEV destas amostras. As energias de ativação obtidas foram próximas para as três amostras nas duas faixas de temperatura, sendo  $\sim 0,64\text{ eV}$  para  $T < 400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $\sim 0,38\text{ eV}$  para  $T > 400\text{ }^\circ\text{C}$ . Apesar de todas as amostras exibirem dependência similar com a temperatura, de forma análoga ao observado na rota 1 a amostra HMO apresenta valores de resistência maior que os das demais amostras para  $T < 500\text{ }^\circ\text{C}$  e ligeiramente inferior para altas temperaturas.

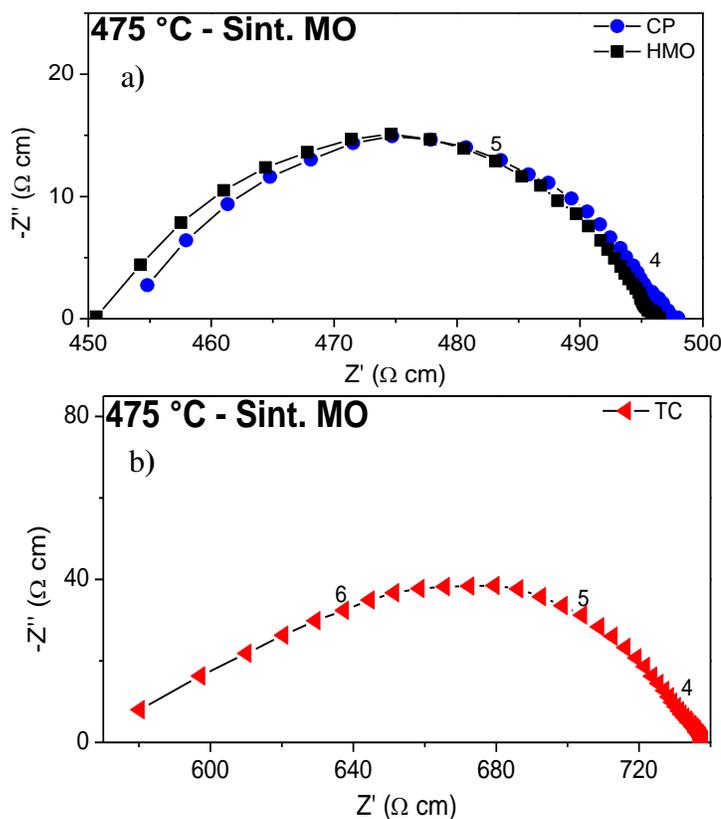
As propriedades elétricas dos compactos sinterizados em micro-ondas também foram avaliadas, a Figura 30 mostra o diagrama para  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 30:** Diagramas de impedância obtidos a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  para amostras CP, TC e HMO sintetizados pela rota 2 e sinterizados em forno micro-ondas. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência.

Comparando-se com os diagramas a mesma temperatura para as amostras sinterizadas em forno convencional (Fig. 27), notam-se valores de resistência elétrica totais mais elevados. Este aumento é devido à maior porosidade das amostras sinterizadas no forno micro-ondas.

De forma similar aos compactos sinterizados em forno convencional, tem-se uma redução mais pronunciada da condutividade em relação à temperatura na amostra HMO, tornando-se a menos resistiva em  $T \sim 475 \text{ }^\circ\text{C}$ , como mostrado nos diagramas da Figura 31.

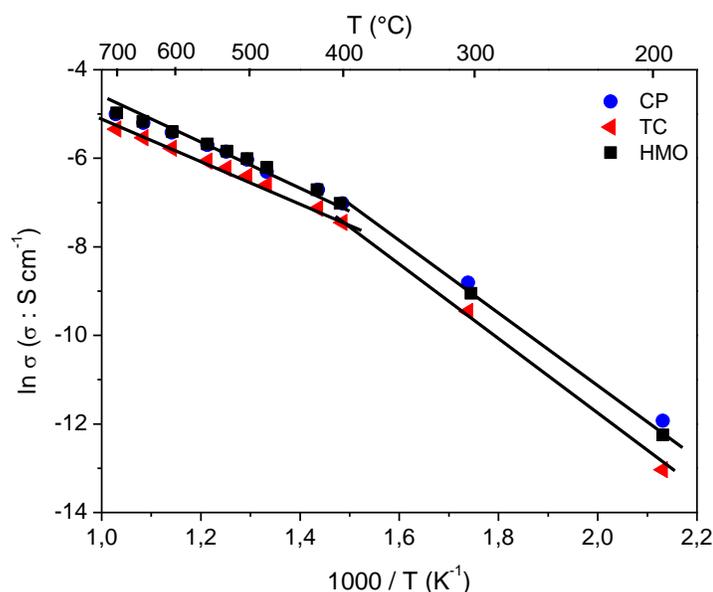


**Figura 31:** Diagramas de impedância obtidos a  $475 \text{ }^\circ\text{C}$  para as amostras CP, HMO (a) e TC (b) sintetizados pela rota 2 e sinterizadas em forno micro-ondas. Os números nos diagramas indicam o logaritmo da frequência.

A amostra TC apresentou valores de resistência elétrica superior às amostras CP e HMO, embora a densidade aparente dos três compactos sejam muito próximas ( $\sim 6,5 \text{ g cm}^{-3}$ , como mostrado na Tabela 14). Esta elevada resistência da amostra TC não é esperada e não pôde ser atribuída a diferenças microestruturais, exigindo análises adicionais mais detalhadas para se excluir um erro sistemático das medidas elétricas.

Em geral os diagramas de impedância para  $T > 475 \text{ }^\circ\text{C}$  são similares aos obtidos para os compactos sinterizados em forno convencional. A partir dos diagramas de impedância foram

construídos gráficos tipo Arrhenius da condutividade elétrica total, como mostrado na Figura 32.



**Figura 32:** Gráfico tipo Arrhenius da resistividade elétrica total para os compactos preparados pela rota 2 e sinterizados em forno micro-ondas. As retas representam os ajustes lineares efetuados.

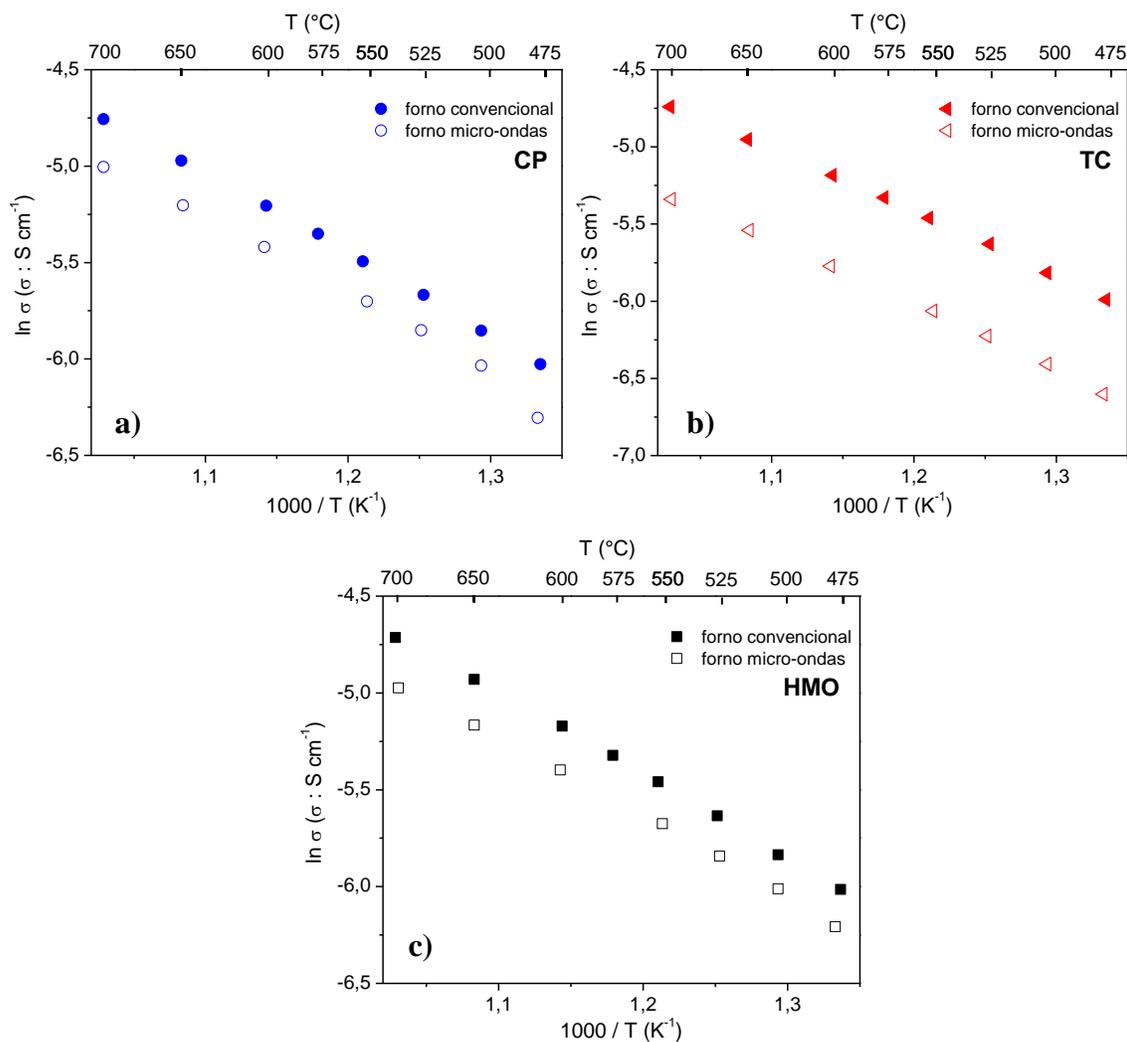
A Tabela 19 mostra as energias de ativação calculadas a partir dos ajustes das retas da Fig. 32.

**Tabela 19:** Energias de ativação ( $E_a$ ) para compactos da rota 2 sinterizados em forno micro-ondas.

Amostra	Energia de Ativação (eV)	
	$T < 400 \text{ }^\circ\text{C}$	$T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$
CP	0,658(21)	0,378(11)
TC	0,748(28)	0,394(12)
HMO	0,695(14)	0,385(12)

As energias de ativação calculadas foram próximas às obtidas para os compactos sinterizados em forno resistivo, com exceção da amostra TC a qual apresenta valores pouco

maiores em para  $T < 400$  °C. As amostras sinterizadas em forno convencional apresentaram maior condutividade elétrica ao longo de toda faixa de temperatura, como já era esperado devido à menor porosidade destes compactos. Esta diferença é melhor visualizada analisando-se os gráfico Arrhenius em  $475$  °C  $< T < 700$  °C mostrados na Figura 33.



**Figura 33:** Gráficos tipo Arrhenius da condutividade elétrica total dos compactos sinterizados em forno convencional resistivo e micro-ondas para as amostras CP (a), TC (b) e HMO (c) da rota 2.

Observa-se pela Fig. 33 as amostras exibem dependência com a temperatura muito próximas entre  $475$  °C  $< T < 700$  °C. A diferença entre as magnitudes da condutividade elétrica

permanecem praticamente constante nesta faixa de medidas e é praticamente a mesma para as amostras CP e HMO.

Em  $T = 525 \text{ }^\circ\text{C}$ , a condutividade elétrica das três amostras sinterizadas em forno convencional foi de  $\sim 3,5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ . Para esta mesma temperatura e para uma fração volumétrica de NiO similar ( $\sim 60 \%$ ), foi obtido em trabalhos prévios valores de uma condutividade elétrica de  $\sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  [107]. Entretanto, os compósitos estudados na Ref. [107] foram sintetizados por um método diferente e sinterizados em temperaturas superiores ( $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Além disso, é conhecido que a presença da céria em solução sólida com a YSZ, como no presente estudo, contribui para uma redução da condutividade iônica do compósito ao ar. Por outro lado, resultados anteriores mostraram que a céria contribui para o aumento da condução eletrônica em pressões parciais de oxigênio  $< 10^{-10} \text{ atm}$  devido a redução de íons  $\text{Ce}^{+4}$  para  $\text{Ce}^{+3}$  [106].

## 5 CONCLUSÕES

Foram sintetizado compósitos de NiO-YSZ-CeO<sub>2</sub> pelo método de coprecipitação de hidróxidos seguido de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (HMO). Duas rotas de síntese foram utilizadas, diferindo-se pelo tipo de coprecipitação e pelo teor das fases. O compósito preparado utilizando-se o método de coprecipitação reversa (rota 2) apresentou composição mais próxima à nominal. O efeito do tratamento HMO foi avaliado por diversas técnicas de caracterização e observou-se que este tratamento promove a cristalização das fases precipitadas ( $\beta$ -hidróxido de níquel e céria), aumenta a sinterabilidade do compacto cerâmico e resulta em materiais com maior condutividade elétrica para temperaturas acima de ~500 °C. Estes efeitos foram mais pronunciados nas amostras sintetizadas pela rota 1. Os resultados sugerem que o tratamento HMO subsequente a síntese por coprecipitação de hidróxidos é um tratamento térmico que pode contribuir para a obtenção de compósitos com propriedades aperfeiçoadas para sua utilização em anodos de SOFC.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- 1 INTERACADEMIES COUNCIL. **Um futuro com energia sustentável: iluminando o caminho**. FAPESP, 2007.
- 2 EG&G TECHNICAL SERVICES, INC. **Fuel Cell Handbook**. 7. Ed. U.S. Department of Energy, 2004.
- 3 WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, p. 538–546, 2000.
- 4 MINH, N. Ceramic fuel cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, p. 563–588, 1993.
- 5 SINGHAL, S. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, v. 135, p. 305–313, 2000.
- 6 SHA, X.; LÜ, Z.; HUANG, X.; MIAO, J.; JIA, L.; XIN, X.; SU, W. Preparation and properties of rare earth co-doped  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.9}$  electrolyte materials for SOFC. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 424, p. 315–321, 2006.
- 7 LU, C.; AN, S.; WORREL, W.L.; VOHS, J.M.; GORTE, R.J. Development of intermediate-temperature solid oxide fuel cells for direct utilization of hydrocarbon fuels. **Solid State Ionics**, v. 175, p. 45–50, 2004.
- 8 WACHSMAN, E.D.; LEE, K.T. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells. **Science**, v. 334, p. 935–939, 2011.
- 9 RICHTER, J.; HOLTAPPELS, P.; GRAULE, T.; NAKAMURA, T.; GAUCKLER, L.J. Materials design for perovskite SOFC cathodes. **Monatsh Chem**, v. 140, p. 985–999, 2009.
- 10 HWANG, H.J.; MOON, J.-W.; LEE, S.; LEE, E.A. Electrochemical performance of LSCF-based composite cathodes for intermediate temperature SOFCs. **Journal of Power Sources**, v. 145, p. 243–248, 2005.
- 11 SHAO, Z.; HAILE, S.M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. **Nature**, v. 431, p. 170–173, 2004.
- 12 IRVINE, J.T.S.; FAGG, D.P.; LABRINCHA, J.; MARQUES, F.M.B. Development of novel anodes for solid oxide fuel cells. **Catalysis Today**, v. 38, p. 467–472, 1997.
- 13 DE FLORIO, D.Z.; FONSECA, F.C.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, p. 275–290, 2004.
- 14 ZHU, W.Z.; DEEVI, S.C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering A**, v. 362, p. 228–239, 2003.

- 
- 15 MCLACHLAN, D.S.; BLASZKIEWICZ, M.; NEWNHAM, R.E. Electrical-resistivity of composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 2187–2203, 1990.
- 16 JIANG, S.P.; CHAN, S.H. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 4405–4439, 2004.
- 17 YAO, Z.; RAN, R.; ZONGPING, S. Cr doping effect in B-site of  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  on its phase stability and performance as an SOFC anode. **Rare Materials**, v. 28, p. 361–366, 2009.
- 18 DELUGA, G.A.; SALGE, J.R.; SCHMIDT, L.D.; VERYKIOS, X.E. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. **Science**, v. 303, p. 993–997, 2004.
- 19 GOLDENBERG, J. Ethanol for a sustainable energy future. **Science**, v. 315, p. 808–810, 2007.
- 20 ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R.J.; IRVINE, J.T.S.; MCEVOY, A.J.; MOGENSEN, M.; SINGHAL, S.C.; VOHS, J. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. **Nature Materials**, v. 3, p. 17–27, 2004.
- 21 GORTE, R.J.; VOHS, J.M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. **Journal of Catalysis**, v. 216, p. 477–486, 2003.
- 22 PARK, S.; VOHS, J.; GORTE, R.; Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. **Nature**, v. 404, p. 265–267, 2000.
- 23 XIAO-FENG, Y.; WANG, S.R.; HU, Q.; CHEN, J.Y.; WEN, T.L.; WEN, Z.Y. Improvement of Cu-CeO<sub>2</sub> anodes for SOFCs running on ethanol fuels. **Solid State Ionics**, v. 180, p. 276–281, 2009.
- 24 RODRIGUES, L.M.T.S.; SILVA, R.B.; ROCHA, M.G.C.; BARGIELA, P.; NORONHA, F.B.; BRANDÃO, S.T. Partial oxidation of methane on Ni and Pd catalysts: Influence of active phase and CeO<sub>2</sub> modification. **Catalysis Today**, v. 197, p. 137–143, 2012.
- 25 RAMIREZ-CABRERA, E.; ATKINSON, A.; CHADWICK, D. The influence of point defects on the resistance of ceria to carbon deposition in hydrocarbon catalysis. **Solid State Ionics**, v. 136, p. 825–831, 2000.
- 26 YE, X.F.; HUANG, B.; WANG, S.R.; WANG, Z.R.; XIONG, L.; WEN, T.L. Preparation and performance of a Cu-CeO<sub>2</sub>-ScSZ composite anode for SOFCs running on ethanol fuel. **Journal of Power Sources**, v. 164, p. 203–209, 2007.
- 27 HIRABAYASHI, D.; HASHIMOTO, A.; HIBINO, T.; HARADA, U.; SANO, M. Bi-based oxide anodes for direct hydrocarbon SOFCs at intermediate temperatures. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 7, p. A108–A110, 2004.

- 
- 28 TAO, S.; IRVINE, J.T. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. **Nature Materials**, v. 2, p. 320–323, 2003.
- 29 HUANG, Y.-H.; DASS, R.I.; XING, Z.-L.; GOODENOUGH, J.B. Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells. **Science**, v. 14, p. 254–257, 2006.
- 30 ZHAN, Z., BARNETT, S.A., Use of a catalyst layer for propane partial oxidation in solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 871–879, 2005.
- 31 KLEN, J.-M.; HÉNAULT, P.; GÉLIN, P.; BULTELE, Y.; GEORGES, S. A solid oxide fuel cell operating in gradual internal reforming conditions under pure dry methane. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 11, p. B144–B147, 2008.
- 32 NOBREGA, S.D.; GAESCO, M.V.; GIRONA, K.; de FLORIO, D.Z.; STEIL, M.C.; GEORGES, S.; FONSECA, F.C. Direct ethanol solid oxide fuel cell operating in gradual internal reforming. **Journal Power Sources**, v. 213, p. 156–159, 2012.
- 33 JIANG, S.P.; CHAN, S.H. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 4405–4439, 2004.
- 34 SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Material Chemistry**, v. 7, p. 1297–1305, 1997.
- 35 VINCENZO, E.; de FLORIO, D.Z.; FONSECA, F.C.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R.; TRAVERSA, E. Electrical properties of YSZ/NiO composites prepared by a liquid mixture technique. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 2637–2641, 2005.
- 36 RINGUEDÉ, A.; BRONINE, D.; FRADE, J.R. Assessment of Ni/YSZ anodes prepared by combustion synthesis. **Solid State Ionics**, v. 146, p. 219–224, 2002.
- 37 YOSHITO, W.K.; SCAPIN, M.A.; USSUI, V.; LAZAR, D.R.R.; PASCHOAL, J.O.A. Combustion synthesis of NiO/YSZ composite. **Materials Science Forum**, v. 591–593, p. 777–782, 2008.
- 38 MARINSEK, M.; GOMILSEK, J.P.; ARCON, I.; CEH, M.; KODRE, A.; MACEK, J. Structure development of NiO/YSZ oxide mixtures in simulated citrate-nitrate combustion synthesis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, p. 3274–3281, 2007.
- 39 KEECH, P.G.; TRIFAN, D.E.; BIRSS, V.I. Synthesis and performance of sol-gel prepared Ni-YSZ cermet SOFC anodes. **Journal of Electrochemical Society**, v. 152, p. A645–A651, 2005.
- 40 LIANG, M.D.; YU, B.; WEN, M.F.; ZHAI, Y.C. Preparation of nanosized NiO/YSZ composite powders by in-situ precipitation method. **Rare metal materials and engineering**, v. 38, p. 443–446, 2009.

- 
- 41 YOSHITO, W.K.; USSUI, V.; LAZAR, D.R.R.; PASCHOAL, J.O.A. Synthesis and characterization of NiO-8YSZ powders by coprecipitation route. **Materials Science Forum**, v. 498–499, p. 612–617, 2005.
- 42 GRGICAK, C.M.; GREEN, R.G.; DU, W.F.; GIORGI, J.B. Synthesis and characterization of NiO-YSZ anode materials: precipitation, calcination, and the effects on sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, p. 3081–3087, 2005.
- 43 MARINSEK, M.; ZUPAN, K.; MACEK, J. Preparation of Ni-YSZ composite materials for solid oxide fuel cell anodes by gel-precipitation method. **Journal of Power Sources**, v. 86, p. 383–389, 2000.
- 44 YOSHITO, W.K. **Estudo de rotas de síntese e processamento cerâmico do composto NiO-YSZ para aplicação como anodo em células a combustível do tipo óxido sólido**. 2011. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 45 Gordon, L.; Salutsky, M.L.; Willard, H.H. **Precipitation from Homogeneous Solution**. John Wiley and Sons, New York, 187p, 1959.
- 46 MARLAP. **Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual**. United States Environmental Protection Agency, Washington DC, 2004.
- 47 DING, C.; SATO, K.; MIZUSAKI, J.; HASHIDA, T. A comparative study of NiO-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> nanocomposite powders synthesized by hydroxide and oxalate co-precipitation methods. **Ceramics International**, v. 38.P. 85–92. 2012.
- 48 TOMPSETT, G.A.; CONNER, W.C.; YNGVESSON, K.S. Microwave synthesis of nanoporous materials. **ChemPhysChem**, v. 7, p. 296–319, 2006.
- 49 SHI, S.; HWANG, J.-Y. Microwave-assisted wet chemical synthesis: advantages, significance, and steps to industrialization. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v. 2, p. 101–110, 2003.
- 50 MOHEBBI, H.; EBADZADETH, T.; HESARI, F.A. Synthesis of nano-crystalline NiO-YSZ by microwave-assisted combustion synthesis. **Powder Technology**, v. 188, p. 183–186, 2009.
- 51 TAHMASEBI, K.; PAYDAR, M.H. Microwave assisted solution combustion synthesis of alumina-zirconia, ZTA, nanocomposite powder. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 1192–1196, 2011.
- 52 VAIDHYANATHAN, B.; AGRAWAL, D.K.; ROY, R. Novel synthesis of nitride powders by microwave-assisted combustion. **Journal of Materials Research**, v. 15, p. 974–981, 2000.

---

53 CHOI, G.J.; KIM, H.S.; CHO, Y.S. BaTiO<sub>3</sub> particles prepared by microwave-assisted hydrothermal reaction using titanium acylate precursors. **Materials Letters**, v. 41, p. 122–127, 1999.

54 KIM, K.H.; Park, H.C.; Lee, S.D.; Hwa, W.J.; Hong, S.-S.; Lee, G.-D.; Park, S.S. Preparation of submicron nickel powders by microwave-assisted hydrothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, p. 234–239, 2005.

55 KHOLLAM, Y.B.; DESHPANDE, A.J.; PATIL, H.S.; DESHPANDE, S.B.; DATE, S.K. Synthesis of yttria stabilized cubic zirconia (YSZ) powders by microwave-hydrothermal route. **Materials Chemistry and Physics**, v. 71, p. 235–241, 2001.

56 SUCHANEK, W.L.; RIMAN, R.E. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. **Advances in science and technology**, v. 45, p. 184–193, 2006.

57 KOMARNEMI, S.; PIDUGU, R.; LI, Q.H.; ROY, R. Microwave-hydrothermal processing of metal powders. **J.Mater.Res.**, v. 10, p. 1687–1692, 1995.

58 KOMARNEMI, S.; KATSUKI, H. Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process. **Pure Appl. Chem.**, v. 74, p. 1537–1543, 2002.

59 KITAGAWA, K.; KANUMA, Y. The reliability of magnetrons for microwave ovens. **Journal of Microwave Power**, v. 21, p. 149–158, 1986.

60 THOSTENSON, E.T.; CHOW, T.-W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites: Part A**, v. 30, p. 1055–1071, 1999.

61 CLARK, D.E.; SUTTON, W.H. Microwave processing of materials. **Annu. Rev. Mater. Sci.**, v. 26, p. 299–331, 1996.

62 SCHMINK, J.R.; LEADBEATER, N.E. Microwave heating as a tool for sustainable chemistry: An introduction. In: LEADBEATER, N.E. (Ed). **Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2011, p. 1–24.

63 SANSEVERINO, A.M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, p. 660–667, 2002.

64 HAYES, B.L. **Microwave Synthesis: Chemistry at the speed of light**. Matthews, NC, CEM Publishing, 2006.

65 CRAIG, D.Q.M. **Dielectric Analysis of Pharmaceutical Systems**. Bristol, PA, Taylor & Francis, 1995.

---

66 DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A. Review on non-thermal effects of microwave irradiation in organic synthesis. **Journal of Microwave Power & Electromagnetic Energy**, v. 41, p. 46–66, 2007.

67 SCHAEFFER JR, C.D.; STRAUSSER, C.A.; THOMSEN, M.W.; YODER, C.H. **Data for general, organic, and physical chemistry**. 1989.

68 POL, V.G.; LANGZMAM, Y.; ZABAN, A. Application of microwave superheating for the synthesis of TiO<sub>2</sub> rods. **Langmuir**, v. 23, p. 11211–11216, 2007.

69 BAGHURST, D.R.; MINGOS, M.P. Superheating effects associated with microwave dielectric heating. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 9, p. 674–677, 1992.

70 GERBEC, J.A.; MAGANA, D.; WASHINGTON, A.; STROUSE, G.F. Microwave-enhanced reaction rates for nanoparticle synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 15791–15800, 2005.

71 PALAITH, D.; SILBERGLITT, R. Microwave joining of ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, p. 1601–1606, 1989.

72 ZHANG, H.; DATTA, A.K.; TAUB, I.A.; DOONA, C. Electromagnetics, heat transfer, and thermokinetics in microwave sterilization. **Aiche Journal**, v. 47, p. 1957–1968, 2001.

73 OSADA, F.; YOSHIOKA, T. Dechlorination of polynivyl chloride in NaOH/ethylene glycol solution by microwave heating. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 11, p. 19–22, 2009.

74 CHANDRASEKARAM, S.; RAMANATHAN, S.; BASAK, T. Microwave material processing – A review. **Aiche Journal**, v. 58, p. 330–363, 2012.

75 SUGANDHA, A.K.; JHA, A.K. Synthesis and characterization of nanocrystalline ferroelectric Sr<sub>0.8</sub>Bi<sub>2.2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> by conventional and microwave sintering: A comparative study. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 1553–1559, 2013.

76 JIAO, Z.; SHIKAZONO, N.; KASAGI, N. Comparison of ultra-fast microwave sintering and conventional thermal sintering in manufacturing of anode support solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 8019–8027, 2010.

77 SANTOS, M.; ALVES, C.; OLIVEIRA, F.A.C.; MARCELO, T.; MASCARENHAS, J.; CAVALEIRO, A.; TRINDADE, B. Novel two-step processing route combining mechanical alloying and microwave hybrid sintering to fabricate dense La<sub>9.33</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>26</sub> for SOFCs. **Journal of Power Sources**, v. 231, p. 146–152, 2013.

---

78 OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, p. 175–189, 2010.

79 ZHU, S.; FAHRENHOLTZ, W.G.; HILMAS, G.E.; ZHANG, S.C.; YADLOWSKY, E.J.; KEITZ, M.D. Microwave sintering of a ZrB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C particle ceramic composite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, p. 449–453, 2008.

80 YANG, F.; ZHAO, X.; XIAO, P. The effects of temperature and composition on the thermal conductivities of [(Zr<sub>2</sub>O)<sub>1-x</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>]<sub>0.92</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.08</sub> (0 ≤ x ≤ 1) solid solutions. **Acta Materialia**, v. 60, p. 914–922, 2012.

81 CULLITY, B. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.

82 RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65–71, 1969.

83 TOBY, B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210–213, 2001.

84 GRAŽULIS, S.; DAŠKEVIČ, A.; MERKYS, A.; CHATEIGNER, D.; LUTTEROTTI, L.; QUIRÓS, M.; SEREBRYANAYA, N.R.; MOECK, P.; DOWNS, R.T.; LE BAIL, A. Crystallography open database (cod): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. **Nucleic Acids Research**, v. 40 (D1), p. D420–D427, 2012.

85 DOWNS, R.T.; HALL-WALLACE, M. The American Mineralogist Crystal Structure Database. **American Mineralogist**, v. 88, p. 247–250, 2003.

86 GRAŽULIS, S.; CHATEIGNER, D.; DOWNS, R.T.; YOKOCHI, A.T.; QUIROS, M.; LUTTEROTTI, L.; MANAKOVA, E.; BUTKUS, J.; MOECK, P.; LE BAIL, A. Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, 726–729, 2009.

87 YOUNG, R.A.; PRINCE, E.; SPARKS, R.A. Suggested guidelines for the publication of Rietveld analyses and pattern decomposition studies. **Journal of Applied Crystallography**, v. 15, 357–359, 1982.

88 TOBI, B.H. Rfactors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, p. 67–70, 2006.

89 DRAGOE, N. PowderV2: a suite of applications for powder X-ray diffraction calculations. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 535, 2001.

---

90 SUBBAIAH, T.; MOHAPATRA, R.; MALLICK, S.; MISRA, K.G.; SINGH P.; DAS R.P. Characterisation of nickel hydroxide precipitated from solutions containing  $\text{Ni}^{2+}$  complexing agents. **Hydrometallurgy**, v. 68, p. 151–157, 2003.

91 JEEVANANDAM, P.; KOLTYPIN, Y.; GEDANKEN, A. Synthesis of nanosized  $\alpha$ -nickel hydroxide by a sonochemical method. **Nano Letters**, v. 1, p. 263–266, 2001.

92 ZHANG, X.; SHI, W.; ZHU, J.; ZHAO, W.; MA, J.; MHAISALKAR, S.; MARIA, T.L.; YANG, Y.; ZHANG, H.; HNG, H.H.; YAN, Q. Synthesis of porous NiO nanocrystals with controllable surface area and their application as supercapacitor electrodes. **Nano Research**, v. 3, p. 643–652, 2010.

93 CHEN, P.-L.; CHEN, I.-W. Reactive cerium(IV) oxide powders by the homogeneous precipitation method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, p. 1577–1583, 1993.

94 DJURICIC, B.; PICKERING, S. Nanostructured cerium oxide: Preparation and properties of weakly-agglomerated powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 1925–1934, 1999.

95 KHAN, Y.; DURRANI, S.K.; MEHMOOD, M.; JAN, A.; ABBASI, M.A. pH-dependant structural and morphology evolution on  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanostructures and their morphology retention upon thermal annealing to NiO. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, p. 1169–1174, 2011.

96 ACHARYA, R.; SUBBAIAH, T.; DAS, R.P. Preparation, characterization and electrolytic behavior of  $\beta$ -nickel hydroxide. **Journal of Power Sources**, v. 109, p. 494–499, 2002.

97 WANG, Y.; ZHU, Q.; ZHANG, H. Fabrication of  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  and NiO hollow spheres by a facile template-free process. **Chemical Communications**, v.41, p. 5231–523, 2005.

98 DJURICIC, B.; PICKERING, S. Nanostructured cerium oxide: Preparation and properties of weakly-agglomerated powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 1925–1934, 1999.

99 RAMESH, T.N.; KAMATH, P.V. Synthesis of nickel hydroxide: Effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 655–661, 2006.

100 SCHLICHTING, K.W.; PADTURE, N.P.; KLEMENS, P.G. Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 3003–3010, 2001.

101 MATOVIĆ, B.; DUKIĆ, J.; DEVEČERSKI, A.; BOŠKOVIĆ, S.; NINIĆ, M.; DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, Z. Crystal Structure Analysis of Nd-Doped Ceria Solid Solutions. **Science of Sintering**, v. 40, p. 63–68, 2008.

---

102 HINATSU, Y.; MUROMURA, T. Phase relations in the systems  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ . **Materials Research Bulletin**, v. 21, p. 1343–1349, 1986.

103 WANG, C.; WANG, Y.; HUANG, W.; ZOU, B.; KHAN, Z.S.; ZHAO, Y.; YANG, J.; CAO, X. Influence of  $\text{CeO}_2$  addition on crystal growth behavior of  $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  solid solution. **Ceramics International**, v. 38, p. 2087–2094, 2012.

104 KUZJUKEVICS, A.; LINDEROTH, S. Interaction of NiO with yttria-stabilized zirconia. **Solid State Ionics**, v. 93, p. 255–261, 1997.

105 PARK, Y.M.; CHOI, G.M. Microstructure and electrical properties of YSZ-NiO composites. **Solid State Ionics**, v. 120, p. 265–274, 1999.

106 LEE, C.H.; CHOI, G.M. Electrical conductivity of  $\text{CeO}_2$ -doped YSZ. **Solid State Ionics**, v. 135, p. 653–661, 2000.

107 FONSECA, F.C.; DE FLORIO, D.Z.; ESPOSITO, V.; TRAVERSA, E.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R. Mixed ionic-electronic YSZ/Ni composite for SOFC anodes with high electrical conductivity. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, p. A345–A360, 2006.

108 FONSECA, F.C.; MUCCILLO, R. Impedance spectroscopy of (yttria-stabilized zirconia)-magnesia ceramic composites. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 301–309, 2000.

109 KLEITZ, M.; STEIL, M.C. Microstructure blocking effects versus effective medium theories in YSZ. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, p. 819–829, 1997.