Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**RELAÇÃO MICROESTRUTURA PROPRIEDADES DO ELETRÓLITO
SÓLIDO $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ PREPARADO A PARTIR DE
NANOPARTÍCULAS**

Eduardo Caetano Camilo de Souza

Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora: Dr^a. Eliana N. S. Muccillo

Agência financiadora: FAPESP

São Paulo
2008

Agradecimentos

Esta tese é o resultado de 4 anos de trabalho e durante este tempo eu tive a oportunidade e o privilégio de ter conhecido diversas pessoas que, de alguma forma, contribuíram não somente para minha maturidade intelectual e meu desenvolvimento em pesquisa acadêmica, mas para um crescimento pessoal como um todo. Eu gostaria, desta forma, expressar minha sincera gratidão àqueles que fizeram com que este trabalho fosse possível de ser realizado.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à FAPESP pela bolsa de doutorado direto e suporte financeiro que permitiram desempenhar o plano estabelecido.

Eu estarei sempre em débito com minha orientadora, Dr^a. Eliana N. S. Muccillo, por me dar a oportunidade de desenvolver esta tese de doutorado sob sua orientação. Sua constante busca pela perfeição e excepcional ética profissional sempre foi para mim uma fonte de motivação e de aprendizagem.

Gostaria de agradecer ao Dr. Reginaldo Muccillo por disponibilizar boa parte da infra-estrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho. Sua contagiante energia e busca incansável por manter o laboratório de eletrocerâmicas do IPEN como um centro de referência em pesquisa, certamente foi uma das fontes de inspiração para que este projeto fosse desenvolvido da melhor forma possível.

Desde minha iniciação científica até o final do doutorado somam-se mais de 6 anos de aprendizagem e vivência dentro do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Para mim é um grande orgulho ter realizado todo este trabalho neste centro de excelência em pesquisa. Agradeço pela oportunidade de ter feito parte do seu corpo discente.

O meu muito obrigado ao Dr. Fábio C. Fonseca pelas análises feitas a rigor em seu laboratório, bem como pelas dicas e discussões que com certeza foram de grande valia para este trabalho.

Meus agradecimentos aos professores do Instituto de Química da USP: Dr. Renato S. Freire, do Grupo de Pesquisa em Química Ambiental (GPQA), Dr. Jivaldo R. Matos do Laboratório de Análise Térmica e Dr. Hermi F. Brito do laboratório dos Elementos do Bloco f: Fotoluminescência, pela colaboração

científica e por disponibilizarem a infra-estrutura de seus laboratórios para que parte deste trabalho fosse concluída.

Certamente não poderia deixar de estender um profundo e sincero obrigado aos meus amigos e doutores: Dr^a. Sandra K. Tadokoro, Dr^a. Renata A. Rocha, Dr. José Fernando Q. Rey e Dr^a. Érica Caproni por todos estes anos de convivência, troca de experiências, discussões e trabalho em equipe. Com certeza esta tese tem uma contribuição de cada um de vocês.

Os meus sinceros agradecimentos à Yone, uma pessoa fundamental que com sua disposição e profissionalismo faz com que “as coisas aconteçam” no laboratório.

Durante o desenvolvimento desta tese eu tive a oportunidade ímpar, concedida pelo LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), de não só utilizar sua infra-estrutura para caracterização de algumas amostras, mas acima de tudo, poder aprender mais sobre algumas técnicas de análise as quais somente estão disponíveis em grandes centros de pesquisa. Muito obrigado!

Meus agradecimentos ao Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP pelas análises por espectroscopia Raman.

Certamente uma das maiores experiências que eu pude desfrutar durante o decorrer destes 4 anos, foi a que vivenciei no Instituto Tecnológico da Califórnia por meio de estágio de doutorado. Gostaria de agradecer à Dr^a. Sossina M. Haile pela colaboração neste trabalho e por permitir que este intercâmbio fosse realizado. Aos doutores: Dr. Yoshihiro Yamazaki, Dr. Wei Lai, Dr. Teruyuki Ikeda e Dr. Marion Martin e aos que ainda estão por concluir o doutorado: Kenji Sasaki, Justin Ho, William Chueh, Mary Louie, Ayako Ikeda, Evan Brown, Tae-sik Oh, A'ron Varga, meus sinceros agradecimentos pelas longas discussões, momentos de descontração e calorosa acolhida durante o fabuloso tempo que passei junto a este grupo.

Para finalizar, gostaria de agradecer profundamente à minha família, meus pais Geraldo e Marluce e aos talentosos médicos Rodrigo Caetano e Henrique Caetano, que estiveram sempre presentes, estando ou não em minha companhia, me incentivando durante a realização deste desafio.

Índice

Resumo	i
Abstract	iii
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	xiii
Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Fundamentos Teóricos	3
2.1 – Condutores de íons oxigênio	3
2.2 – A condutividade elétrica em condutores de íons O^{2-} : exemplo da céria-samária	
2.2.1 - <i>Formação de vacâncias</i>	5
2.2.2 - <i>Dependência da condutividade elétrica com a temperatura..</i>	6
2.2.3 - <i>Variação da condutividade elétrica com</i> <i>a pressão parcial de oxigênio</i>	7
2.2.4 - <i>Variação da condutividade elétrica com</i> <i>o raio iônico e a concentração de aditivo</i>	9
2.3 – Influência do tamanho de grãos nos fenômenos de transporte de massa e/ou carga em cerâmicas condutoras a base de óxido de cério	12
2.4 – A céria-samária: Revisão bibliográfica	14
2.5 – Técnicas de preparação de pós	24
2.5.1 - <i>Mistura de óxidos</i>	24
2.5.2 - <i>Precipitação na presença de surfactante</i>	25
2.5.3 - <i>Precipitação homogênea</i>	26
2.5.4 - <i>Precipitação homogênea e hexametilenotetramina</i>	28
2.5.5 - <i>Síntese hidrotérmica</i>	31

Capítulo 3: Materiais e Métodos

3.1 – Métodos de síntese	32
3.1.1 - <i>Mistura de óxidos</i>	32
3.1.2 - <i>Síntese hidrotérmica</i>	32
3.1.3 - <i>Precipitação na presença de surfactante</i>	33
3.1.4 - <i>Precipitação homogênea modificada</i>	34
3.2 – Técnicas de caracterização	37

Capítulo 4: Resultados e Discussão

4.1 – Precipitação homogênea em meio aquoso	41
4.2 – Influência do tratamento hidrotermal	42
4.3 – Influência da adição de surfactante	46
4.4 – Precipitação homogênea modificada	48
4.4.1 - <i>Influência do solvente</i>	48
4.4.2 - <i>Caracterização da $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ preparada em mistura água/etanol</i>	63
4.5 – Relação microestrutura-condutividade elétrica na $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ sinterizada	76

Capítulo 5: Conclusões

Anexo I

Anexo II

Referências Bibliográficas

Relação Microestrutura-Propriedades do Eletrólito Sólido

Ce_{1-x}Sm_xO_{2-δ} Preparado a partir de Nanopartículas

Eduardo Caetano Camilo de Souza

Resumo

Esta Tese de Doutorado teve como objetivo geral estudar alguns aspectos da microestrutura de cerâmicas condutoras preparadas a partir de nanopartículas, e sua relação com a condutividade elétrica no material sinterizado. Para isto, foi escolhida a céria-samária, cuja principal aplicação potencial é como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido (SOFC) de temperaturas intermediárias de operação. A principal propriedade de interesse para fins de aplicação destas cerâmicas é sua condutividade elétrica, que é também dependente da microestrutura do material sinterizado. Assim, os principais objetivos específicos deste trabalho foram: 1) preparação e caracterização física de nanopartículas de céria contendo o íon Sm³⁺ como aditivo (Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2} com 0 ≤ x ≤ 0,3), 2) estudo da densificação e do crescimento de grãos na céria-samária, e 3) estudo da influência do tamanho médio de grãos nos componentes iônico e eletrônico da condutividade elétrica total. Para a obtenção de nanopartículas foram utilizadas técnicas de síntese que empregam soluções dos cátions de interesse, além da técnica convencional de mistura de óxidos, para fins comparativos. Diversas técnicas foram utilizadas para a caracterização, tais como a difração de raios X e a espectroscopia Raman, para a caracterização estrutural e determinação do tamanho de cristalito; a microscopia eletrônica para observação de alguns aspectos da microestrutura, e a espectroscopia de impedância para medida da condutividade elétrica. Os resultados mostraram que o método da precipitação homogênea é efetivo para a síntese de nanopartículas com tamanho e forma homogêneos e com estreita distribuição de tamanhos. O uso de solvente misto (água/álcool) favoreceu a obtenção de pós nanométricos com alta sinterabilidade, maior rendimento e maior condutividade elétrica do que aqueles preparados pelo método convencional. A condutividade elétrica e a

densificação são maximizadas na céria-samária sintetizada em etanol/água. Os compactos preparados com esses pós atingiram 95% da densidade teórica quando sinterizados a 1200 °C por 5 h. A condutividade elétrica da céria-samária é predominantemente iônica, e o componente eletrônico se torna significativo apenas para pressão parcial de oxigênio igual ou inferior a 10^{-20} atm a 600 °C. Para fins de utilização em células a combustível como eletrólito sólido, a céria-samária sintetizada pode ser empregada em temperaturas de operação de até 550 °C. A céria-samária comercial com alta área superficial apresenta boa densificação para temperaturas de sinterização de apenas 800 °C. A condutividade intergranular de amostras com tamanho médio de grãos de ~ 30 nm é inferior e o potencial de carga espacial é superior ao das amostras com maior tamanho médio de grãos. Para a céria-samária nanoestruturada, a condutividade eletrônica praticamente independe do tamanho de grãos em temperaturas de até 550 °C.

Microstructure-Property Relationship in $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ Solid Electrolyte Prepared from Nanoparticles

Eduardo Caetano Camilo de Souza

Abstract

The general proposal of this Doctorate Thesis was to study some aspects of the microstructure of electrical conducting ceramics prepared from nanoparticles and its relationship with the electrical conductivity in the sintered material. For this purpose, samarium doped ceria, a potential candidate for application as solid electrolyte in intermediate temperature solid oxide fuel cells (SOFC) was selected. The main property of interest for this application is its electrical conductivity, which is dependent on the microstructure of the sintered material. Therefore, the main specific objectives of this work were: 1) preparation and physical characterization of ceria nanoparticles containing Sm^{3+} as additive ($\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ with $0 \leq x \leq 0.3$), 2) study of densification and grain growth in these materials, and 3) study of the influence of average grain size on the ionic and electronic components of the overall electrical conductivity. Solution synthesis techniques were used for obtaining powder materials, and the conventional mixing of starting oxides was also used for comparison purposes. Several techniques were used for characterization like X-ray diffraction and Raman spectroscopy for phase characterization and crystallite size calculation; electron microscopy for microstructure observation, and impedance spectroscopy for electrical conductivity determination. The homogeneous precipitation method was found to be suitable for the synthesis of nanoparticles with homogeneous size and shape along with sharp distribution of particle sizes. The use of a mixed solvent (water/alcohol) was quite effective for obtaining nanosized powders with high yield and higher electrical conductivity than those for powders prepared by the conventional method of synthesis. The densification and the electrical conductivity were maximized when water/ethanol mixture was used as solvent. Powder compacts prepared with these powders attained 95% of the theoretical density after sintering at 1200 °C for 5 h. The

electrical conductivity is predominantly ionic in samaria-doped ceria, and the electronic component of the total electrical conductivity becomes significant only at oxygen partial pressures equal or lower than 10^{-20} atm at 600 °C. For application of samaria-doped ceria as solid electrolyte in SOFC the maximum operation temperature is ~ 500 °C. Commercial samaria-doped ceria with high specific surface area may attain good densification at only 800 °C. The grain boundary conductivity in specimens with ~ 30 nm of average grain size is lower and the space charge potential is higher than those of specimens with higher grain sizes. The electronic conductivity in nanostructured samaria-doped ceria is almost independent on the grain size for temperatures lower than 500 °C.

Índice

Resumo	i
Abstract	iii
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	xiii
Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Fundamentos Teóricos	3
2.1 – Condutores de íons oxigênio	3
2.2 – A condutividade elétrica em condutores de íons O^{2-} : exemplo da céria-samária	
2.2.1 - <i>Formação de vacâncias</i>	5
2.2.2 - <i>Dependência da condutividade elétrica com a temperatura..</i>	6
2.2.3 - <i>Variação da condutividade elétrica com a pressão parcial de oxigênio</i>	7
2.2.4 - <i>Variação da condutividade elétrica com o raio iônico e a concentração de aditivo</i>	9
2.3 – Influência do tamanho de grãos nos fenômenos de transporte de massa e/ou carga em cerâmicas condutoras a base de óxido de cério	12
2.4 – A céria-samária: Revisão bibliográfica	14
2.5 – Técnicas de preparação de pós	24
2.5.1 - <i>Mistura de óxidos</i>	24
2.5.2 - <i>Precipitação na presença de surfactante</i>	25
2.5.3 - <i>Precipitação homogênea</i>	26
2.5.4 - <i>Precipitação homogênea e hexametilenotetramina</i>	28
2.5.5 - <i>Síntese hidrotérmica</i>	31

Capítulo 3: Materiais e Métodos

3.1 – Métodos de síntese	32
3.1.1 - <i>Mistura de óxidos</i>	32
3.1.2 - <i>Síntese hidrotérmica</i>	32
3.1.3 - <i>Precipitação na presença de surfactante</i>	33
3.1.4 - <i>Precipitação homogênea modificada</i>	34
3.2 – Técnicas de caracterização	37

Capítulo 4: Resultados e Discussão

4.1 – Precipitação homogênea em meio aquoso	41
4.2 – Influência do tratamento hidrotermal	42
4.3 – Influência da adição de surfactante	46
4.4 – Precipitação homogênea modificada	48
4.4.1 - <i>Influência do solvente</i>	48
4.4.2 - <i>Caracterização da $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ preparada em mistura água/etanol</i>	63
4.5 – Relação microestrutura-condutividade elétrica na $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ sinterizada	76

Capítulo 5: Conclusões

Anexo I

Anexo II

Referências Bibliográficas

Relação Microestrutura-Propriedades do Eletrólito Sólido

$\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ Preparado a partir de Nanopartículas

Eduardo Caetano Camilo de Souza

Resumo

Esta Tese de Doutorado teve como objetivo geral estudar alguns aspectos da microestrutura de cerâmicas condutoras preparadas a partir de nanopartículas, e sua relação com a condutividade elétrica no material sinterizado. Para isto, foi escolhida a céria-samária, cuja principal aplicação potencial é como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido (SOFC) de temperaturas intermediárias de operação. A principal propriedade de interesse para fins de aplicação destas cerâmicas é sua condutividade elétrica, que é também dependente da microestrutura do material sinterizado. Assim, os principais objetivos específicos deste trabalho foram: 1) preparação e caracterização física de nanopartículas de céria contendo o íon Sm^{3+} como aditivo ($\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ com $0 \leq x \leq 0,3$), 2) estudo da densificação e do crescimento de grãos na céria-samária, e 3) estudo da influência do tamanho médio de grãos nos componentes iônico e eletrônico da condutividade elétrica total. Para a obtenção de nanopartículas foram utilizadas técnicas de síntese que empregam soluções dos cátions de interesse, além da técnica convencional de mistura de óxidos, para fins comparativos. Diversas técnicas foram utilizadas para a caracterização, tais como a difração de raios X e a espectroscopia Raman, para a caracterização estrutural e determinação do tamanho de cristalito; a microscopia eletrônica para observação de alguns aspectos da microestrutura, e a espectroscopia de impedância para medida da condutividade elétrica. Os resultados mostraram que o método da precipitação homogênea é efetivo para a síntese de nanopartículas com tamanho e forma homogêneos e com estreita distribuição de tamanhos. O uso de solvente misto (água/álcool) favoreceu a obtenção de pós nanométricos com alta

sinterabilidade, maior rendimento e maior condutividade elétrica do que aqueles preparados pelo método convencional. A condutividade elétrica e a densificação são maximizadas na céria-samária sintetizada em etanol/água. Os compactos preparados com esses pós atingiram 95% da densidade teórica quando sinterizados a 1200 °C por 5 h. A condutividade elétrica da céria-samária é predominantemente iônica, e o componente eletrônico se torna significativo apenas para pressão parcial de oxigênio igual ou inferior a 10^{-20} atm a 600 °C. Para fins de utilização em células a combustível como eletrólito sólido, a céria-samária sintetizada pode ser empregada em temperaturas de operação de até 550 °C. A céria-samária comercial com alta área superficial apresenta boa densificação para temperaturas de sinterização de apenas 800 °C. A condutividade intergranular de amostras com tamanho médio de grãos de ~ 30 nm é inferior e o potencial de carga espacial é superior ao das amostras com maior tamanho médio de grãos. Para a céria-samária nanoestruturada, a condutividade eletrônica praticamente independe do tamanho de grãos em temperaturas de até 550 °C.

Microstructure-Property Relationship in $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ Solid Electrolyte Prepared from Nanoparticles

Eduardo Caetano Camilo de Souza

Abstract

The general proposal of this Doctorate Thesis was to study some aspects of the microstructure of electrical conducting ceramics prepared from nanoparticles and its relationship with the electrical conductivity in the sintered material. For this purpose, samarium doped ceria, a potential candidate for application as solid electrolyte in intermediate temperature solid oxide fuel cells (SOFC) was selected. The main property of interest for this application is its electrical conductivity, which is dependent on the microstructure of the sintered material. Therefore, the main specific objectives of this work were: 1) preparation and physical characterization of ceria nanoparticles containing Sm^{3+} as additive ($\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ with $0 \leq x \leq 0.3$), 2) study of densification and grain growth in these materials, and 3) study of the influence of average grain size on the ionic and electronic components of the overall electrical conductivity. Solution synthesis techniques were used for obtaining powder materials, and the conventional mixing of starting oxides was also used for comparison purposes. Several techniques were used for characterization like X-ray diffraction and Raman spectroscopy for phase characterization and crystallite size calculation; electron microscopy for microstructure observation, and impedance spectroscopy for electrical conductivity determination. The homogeneous precipitation method was found to be suitable for the synthesis of nanoparticles with homogeneous size and shape along with sharp distribution of particle sizes. The use of a mixed solvent (water/alcohol) was quite effective for obtaining nanosized powders with high yield and higher electrical conductivity than those for powders prepared by the conventional method of

synthesis. The densification and the electrical conductivity were maximized when water/ethanol mixture was used as solvent. Powder compacts prepared with these powders attained 95% of the theoretical density after sintering at 1200 °C for 5 h. The electrical conductivity is predominantly ionic in samaria-doped ceria, and the electronic component of the total electrical conductivity becomes significant only at oxygen partial pressures equal or lower than 10^{-20} atm at 600 °C. For application of samaria-doped ceria as solid electrolyte in SOFC the maximum operation temperature is ~ 500 °C. Commercial samaria-doped ceria with high specific surface area may attain good densification at only 800 °C. The grain boundary conductivity in specimens with ~ 30 nm of average grain size is lower and the space charge potential is higher than those of specimens with higher grain sizes. The electronic conductivity in nanostructured samaria-doped ceria is almost independent on the grain size for temperatures lower than 500 °C.

Lista de Figuras

Figura 1: Condutividade elétrica de óxidos com estrutura fluorita....	4
Figura 2: Representação de uma célula unitária do óxido de cério contendo substituições de Sm^{3+} , com formação de uma vacância de oxigênio.....	6
Figura 3: Gráfico de Arrhenius da condutividade iônica mostrando a dependência linear da condutividade com o inverso da temperatura.....	7
Figura 4: Variação esquemática da condutividade com a pressão parcial de oxigênio na céria-samária.....	9
Figura 5: Variação da energia de ativação (E_a) da condutividade iônica em função da concentração do aditivo, para vários óxidos de terras raras em matriz de óxido de cério.....	10
Figura 6: Variação da condutividade iônica em relação ao raio do íon aditivo, para soluções sólidas de $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{RO}_{1,5})_{0,2}$ a 800 °C.....	11
Figura 7: Representação ilustrativa da interação entre o óxido de cério e um surfactante catiônico.....	25
Figura 8: Fórmula estrutural da hexametilenotetramina.....	29
Figura 9: Etapas do processo de obtenção da céria-samária pelo método da precipitação homogênea utilizando surfactante como reagente.....	34
Figura 10: Fluxograma com as etapas de obtenção de pós de céria-samária pelo método da precipitação homogênea em diferentes solventes.....	36
Figura 11: Imagens dos diferentes estágios de precipitação.....	42

Figura 12: Variação do pH do meio reacional com adição de HMT durante a etapa de precipitação.....	43
Figura 13: Influência da temperatura e do tempo de envelhecimento no rendimento do processo.....	44
Figura 14: Dependência do tamanho de cristalito com a variação da temperatura e do tempo de envelhecimento	45
Figura 15: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de a) CS-Aq e b) CS-H(120 °C, 2,5 h), não calcinados e secos a 70 °C.....	46
Figura 16: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do pó de céria-samária obtido na presença de surfactante (CS-S).....	47
Figura 17: Variação da porcentagem atômica de Sm^{3+} obtida em solução sólida por medidas de EDS em função da fração molar $\text{Sm}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ adicionada na reação (solvente = água/isopropanol).....	49
Figura 18: Curvas de análise termogravimétrica (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC, N_2) da amostra de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, seco a 70 °C/24 h.....	50
Figura 19: Representação esquemática da interação do álcool isopropílico na superfície do óxido de cério.....	51
Figura 20: Difratogramas de raios X dos precipitados de céria-samária obtidos em diferentes solventes.....	52
Figura 21: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos pós de céria-samária obtidos em água (a), etanol/água (b), isopropanol/água (c) e t-butanol/água (d), calcinados a 700 °C.....	54
Figura 22: Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão da amostra de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (CS-ETOH) calcinada a 450 °C.....	55

Figura 23: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução do precipitado de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (CS-ETOH) não calcinado.....	56
Figura 24: Espectros Raman da amostra de céria pura (sem aditivos) não calcinada e calcinada em diferentes temperaturas (500, 700, 900, 1100 °C).....	57
Figura 25: Variação da largura à meia-altura (Γ) da banda Raman do CeO_2 com a temperatura de calcinação.....	58
Figura 26: Espectros Raman do precipitado não calcinado ($\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$, $0 \leq x \leq 30\%$), obtido em isopropanol/água.....	59
Figura 27: Espectros Raman do precipitado ($\text{Ce}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{O}_{1,85}$) obtido em isopropanol/água, não calcinado e calcinado em diferentes temperaturas.....	60
Figura 28: Dependência da densidade relativa com a temperatura de sinterização da solução sólida $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, preparada pelo método da precipitação homogênea em diferentes solventes e por mistura de óxidos.....	61
Figura 29: Espectros de XPS do nível 3d do Ce para: (a) CeO_2 comercial (Aldrich), (b) CS-ETOH não calcinado, (c) CS-ETOH calcinado a 500 °C, (d) CS-ETOH calcinado a 700 °C, e (e) CS-ETOH calcinado a 1100 °C.....	65
Figura 30: Espectros de XPS do subnível O 1s de: (a) CeO_2 comercial (Aldrich), (b) CS-ETOH não calcinado, (c) CS-ETOH calcinado a 500 °C, (d) CS-ETOH calcinado a 700 °C, (e) CS-ETOH calcinado a 1100 °C, (f) Sm_2O_3 comercial (Aldrich).....	66
Figura 31: Espectros de XPS do nível 3d do Sm para (a) Sm_2O_3 comercial (Aldrich), (b) CS-ETOH não calcinado, (c) CS-ETOH calcinado a 500 °C, (d) CS-ETOH calcinado a 700 °C, e (e) CS-ETOH calcinado a 1100 °C.....	67

Figura 32: Curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos para céria-samária não calcinada (precipitado seco a 70 °C) e calcinada nas temperaturas de 300, 500 e 700 °C.....	69
Figura 33: Curvas de espalhamento (Lei de Porod) para amostra de céria-samária: (a) precipitado seco a 70 °C, (b) calcinado a 300 °C, (c) 500 °C, e (d) 700 °C.....	70
Figura 34: Valores de densidade relativa da $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (CS-ETOH) sinterizada em diferentes temperaturas, em função do tempo de sinterização.....	71
Figura 35: Densidade relativa de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ preparada por mistura de óxidos, em função do tempo de sinterização a 1550 °C ($t = 0,5; 1,0; 2,0; 5,0, 10$ e 14 h).....	72
Figura 36: Curva de retração linear da céria-samária (CS-ETOH) em atmosfera de ar sintético.....	73
Figura 37: Curvas de retração linear de amostras de céria-samária (CS-ETOH) em atmosferas de ar sintético e nitrogênio (N_2).....	75
Figura 38: Gráficos de Arrhenius da condutividade intragranular da céria-samária preparada por mistura de óxidos, em função da temperatura de sinterização.....	77
Figura 39: Diagramas de impedância das amostras CS-mix sinterizadas a 1550 °C em diferentes tempos de patamar (0,5; 2; 5 e 10 h), $T_{\text{med}} = 253$ °C.....	78
Figura 40: Gráficos de Arrhenius da condutividade dos grãos (a) e dos contornos de grão (b), em função do tempo de sinterização a 1550°C.....	79
Figura 41: Condutividade intragranular da céria-samária em função do inverso da temperatura de sinterização.....	80

Figura 42: Diagramas de impedância das amostras sintetizadas quimicamente em diferentes álcoois e sinterizadas a 1300 °C, $T_{med} = 179$ °C.....	82
Figura 43: Gráficos de Arrhenius da condutividade dos grãos (esquerda) e dos contornos de grão (direita), para as amostras CS-ETOH e CS-iPrOH, sinterizadas a 1300 °C/5 h.....	82
Figura 44: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ sinterizada a 1200 °C em diferentes tempos de patamar.....	84
Figura 45: Variação do tamanho médio de grãos ($D_{grão}$) com o tempo de sinterização (1200 °C).....	85
Figura 46: Gráficos de Arrhenius da condutividade total para $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ sinterizada a 1200 °C por 5 e 15 h.....	86
Figura 47: Condutividade elétrica total de $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ em função da pressão parcial de oxigênio, em diferentes temperaturas.....	87
Figura 48: Diagramas de impedância do sistema Pt/CS-ETOH/Pt em regime de (a) condutividade mista, e (B) de condutividade iônica, a 600 °C.....	88
Figura 49: Gráfico de Arrhenius da condutividade eletrônica (σ_e) em função do inverso da temperatura.....	89
Figura 50: Gráficos de Arrhenius da condutividade total referentes à céria-samária sintetizada quimicamente ($Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,90}$) e comercial ($Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925}$).....	90
Figura 51: Gráficos de Arrhenius referentes à condutividade intragranular (a) e intergranular (b) da céria-samária sintetizada quimicamente ($Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,90}$) e comercial ($Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925}$).....	91

Figura 52: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra $\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{1,925}$ sintetizada (esquerda) e comercial (direita) submetidas a sinterização rápida a 1100 °C/3 min	93
Figura 53: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra de céria-samária comercial submetida a sinterização rápida a 900 °C/3 min, em diferentes aumentos.....	94
Figura 54: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da ceria-samária comercial sinterizada em diferentes temperaturas.....	96
Figura 55: Variação do tamanho médio de grãos ($D_{\text{grão}}$) com a temperatura de sinterização para a céria-samária comercial.....	97
Figura 56: Diagramas de impedância da ceria-samária comercial sinterizada a 800, 900 e 1000 °C. $T = 275$ °C.....	99
Figura 57: Gráficos de Arrhenius das condutividades intragranular (σ_g), intergranular (σ_{gb}) e total (σ_T), das amostras de céria-samária comercial sinterizadas a 1350, 1000, 950, 900 and 800 °C, e respectivas energias de ativação.....	100
Figura 58: Gráficos de Arrhenius das condutividades a) intragranular, b) intergranular, e c) total.....	103
Figura 59: Esquema ilustrativo da variação da concentração dos portadores de carga no sistema $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{1,925}/\text{Pt}$ segundo o modelo de carga espacial.....	105
Figura 60: Variação do potencial de carga espacial para céria-samária comercial em função da temperatura.....	106
Figura 61: Gráficos de condutividade elétrica total em função da pressão parcial de oxigênio para amostras de céria-samária comercial sinterizadas a 1350 °C e 1000 °C, nas temperaturas de medida de 500, 550, 600 e 650 °C.....	107

Figura 62: Gráficos da condutividade eletrônica em função do pO_2 para amostras de céria-samária comercial sinterizadas a 1350 °C e 1000 °C e medidos em diversas temperaturas.....	109
Figura 63: Número de transferência iônico, t_i , para amostras com diferentes tamanhos médios de grão, a 500, 550, 600 e 650 °C. Material comercial.....	110
Figura A1: Fluxograma com as etapas de obtenção do óxido de índio pelo método de precipitação homogênea.....	115
Figura A2: Curva de solubilidade do hidróxido de índio em função do pH.....	118
Figura A3: Curvas TG e DTA do precipitado $In(OH)_3$	118
Figura A4: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de transmissão (esquerda) e difração de elétrons (direita) do material precipitado.....	120
Figura A5: Espectros de infravermelho do precipitado de $In(OH)_3$ e do In_2O_3 calcinado a 400 °C.....	121
Figura A6: Difrátogramas de raios X do precipitado seco (a) e do In_2O_3 calcinado a 400 °C (b).....	122
Figura A7: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (esquerda) e a difração de elétrons (direita) do pó de In_2O_3 calcinado a 400°C.....	123
Figura A8: Espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente da amostra do pó de óxido de índio calcinado a 400 °C.....	124
Figura A9: Curva de distribuição volumétrica de tamanho obtida por SAXS, para o óxido de índio calcinado a 400 °C.....	125

Figura A10: Espectros de emissão fotoluminescente ($\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$) referentes às amostras: (a) precipitado de samário, (b) Sm_2O_3 calcinado a 300°C , (c) Sm_2O_3 calcinado a 500°C , (d) Sm_2O_3 calcinado a 800°C , e (e) Sm_2O_3 comercial (Aldrich).....	128
Figura A11: Difrátogramas de raios X do precipitado à temperatura ambiente (TA) e em diferentes temperaturas.....	129
Figura A12: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de transmissão do precipitado de samário obtido por precipitação homogênea após calcinação a 500°C	130

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores de condutividade iônica de $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{RO}_{1,5})_{0,20}$ a 800°C	15
Tabela 2: Resultados obtidos da literatura para $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,20}$ preparada por diferentes técnicas de síntese.....	17
Tabela 3: Diferentes reagentes utilizados no método da precipitação homogênea e os respectivos agentes precipitantes.....	27
Tabela 4: Valores de área de superfície específica, diâmetro esférico equivalente (d_{BET}) e tamanho médio de cristalitos (D).....	52
Tabela 5: Parâmetros estruturais do pó de CS-ETOH não calcinado e calcinado em diferentes temperaturas.....	70
Tabela 6: Valores de densidade relativa, e tamanho médio de grãos ($D_{\text{grão}}$) para amostra comercial sinterizada em diferentes temperaturas por 5 h.....	97
Tabela 7: Valores de energia de ativação da condutividade do grão (E_{ag}), contorno de grãos (E_{agb}) e total (E_{at}), para amostra comercial sinterizada em diferentes temperaturas.....	101

Capítulo 1: Introdução

O óxido de cério (CeO_2) contendo substituições de Sm^{3+} tem sido muito estudado nos últimos anos como um condutor iônico alternativo, para utilização em células a combustível de óxido sólido do tipo SOFC (SOFC – “Solid Oxide Fuel Cell”) de temperaturas intermediárias de operação (500 – 650 °C). Esse dispositivo de conversão de energia produz eletricidade e calor a partir da reação química entre um combustível e um agente oxidante (oxigênio do ar). Neste tipo específico de conversor eletroquímico, os principais componentes responsáveis pelas reações de oxi-redução (eletrodos) e transporte de íons (eletrodos e eletrólito) são constituídos por óxidos condutores cerâmicos em estado sólido. Semelhante a uma bateria é composto de dois eletrodos (cátodo e ânodo) separados por um eletrólito, mas ao contrário desta, não necessita de qualquer recarga e sim da alimentação contínua por um determinado combustível para geração de eletricidade, sendo que os mais utilizados são: hidrogênio e metanol ¹. O eletrólito sólido de uma SOFC deve ser estável em atmosferas redutoras e oxidantes, e deve ter também uma condutividade iônica suficientemente alta com uma contribuição eletrônica desprezível na temperatura de operação da célula. Precisa também ter uma expansão térmica compatível com os demais componentes do dispositivo e apresentar estabilidade de fases e microestrutural ².

A síntese das soluções sólidas a base de céria pode ser feita por meio de diversas técnicas sendo a co-precipitação e a combustão, a partir de soluções de sais metálicos, as mais empregadas. De forma geral, os pós obtidos por essas técnicas têm elevada homogeneidade química e estrutural, e tamanho nanométrico de partículas ³. Entretanto, a preparação de cerâmicas com tamanho médio de grãos em escala nanométrica, ou mesmo submicrométrica, não é trivial. Sendo assim, poucos trabalhos são encontrados na literatura nos quais as propriedades elétricas das soluções sólidas a base de céria com tamanho de grãos nanométrico são discutidas .

Dessa forma, este trabalho teve como objetivos:

1. Desenvolver um método de síntese de nanopartículas de céria-samária que possam ser sinterizadas em temperaturas relativamente baixas; bem como estudar as propriedades dessas partículas em escala nanométrica;
2. Estudar o efeito das nanopartículas produzidas nas propriedades elétricas e microestruturais dos corpos de prova sinterizados, e
3. Avaliar o efeito de grãos submicrométricos e/ou nanométricos nos componentes iônico e eletrônico da condutividade elétrica total.

Para fins de comparação, pós de céria-samária de procedências distintas serão analisados, bem como as propriedades dos corpos de prova sinterizados. A primeira preparada quimicamente, a segunda obtida pelo método cerâmico de mistura de óxidos e a terceira (comercial) proveniente da empresa norte americana Nextech Materials, OH, USA.

Capítulo 2 – Fundamentos Teóricos

Serão brevemente descritos neste capítulo alguns aspectos dos principais condutores de íons oxigênio e conceitos básicos de condutividade elétrica, e de sua dependência com a temperatura e com a pressão parcial de oxigênio. Será apresentada uma revisão bibliográfica sobre a condutividade elétrica da céria-samária e da influência do tamanho de grão no transporte de massa na céria dopada. Por fim, serão apresentadas, de forma sucinta, algumas características das técnicas de síntese utilizadas neste trabalho.

2.1 – Condutores de íons oxigênio

As propriedades físicas e químicas de eletrólitos sólidos condutores de íons oxigênio vêm sendo investigadas há anos, devido à possibilidade de aplicação destes materiais em diferentes tipos de dispositivos eletroquímicos, tais como: células galvânicas para medida de propriedades cinéticas e termodinâmicas de sistemas contendo oxigênio, sensores para determinação da atividade de oxigênio em misturas gasosas (Ar-O_2 , CO-CO_2 , $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$) e em metais fundidos (Pb , Sn , Ni , Co , Ag , Cu , Fe), e células a combustível de óxido sólido para geração de energia ⁵.

Para estes últimos, os óxidos sólidos binários com estrutura tipo fluorita, como ThO_2 , CeO_2 e ZrO_2 contendo aditivos, têm sido extensivamente investigados e revisados na literatura ^{6, 7, 8, 9}. Essa estrutura é relativamente aberta e apresenta uma elevada tolerância para altos níveis de desordem atômica, originada pela inserção de um substituinte ou por reações de oxidação ou redução. Dentre os óxidos, a zircônia estabilizada com ítria tem sido a mais estudada e usada tanto em células a combustível como em dispositivos sensores. Apesar de ser considerado o mais confiável dentre os eletrólitos sólidos para SOFC até o momento, pesquisa sistemática tem sido feita visando obter um condutor iônico alternativo. Isto se deve ao limite de condutividade elétrica para este material que requer altas temperaturas de operação, na faixa de 800 a 1000 °C. Quando a temperatura de operação de uma SOFC é muito

alta, há o favorecimento de reações interfaciais entre eletrodo/eletrólito sólido e eletrodo/interconector, que diminuem a eficiência e estabilidade da célula.

A figura 1 mostra a condutividade elétrica de alguns óxidos de estrutura tipo fluorita. Observa-se que o óxido de bismuto sem aditivos (Bi_2O_3) e contendo Y_2O_3 como aditivo, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,25}$ apresentam condutividade elétrica superior aos demais óxidos. Porém, não são estruturalmente estáveis sendo facilmente reduzidos em baixas pressões parciais de oxigênio.

Figura 1: Condutividade elétrica de óxidos com estrutura fluorita⁶.

Dessa forma, os eletrólitos sólidos a base de céria vêm atraindo grande atenção devido aos valores relativamente elevados de condutividade elétrica em temperaturas intermediárias (400 – 650 °C). Como apresentado na figura 1, a céria-gadolínia ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$) apresenta a 550 °C, um valor de condutividade iônica comparável à da $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$ a 800 °C. A principal vantagem é a possibilidade de diminuir a temperatura de operação de uma SOFC que, por sua vez, minimiza as reações nas interfaces. Isto implica em maiores voltagens de

Nernst, levando a uma diminuição do custo do dispositivo por permitir a utilização de placas bipolares de aço inoxidável. Além disso, há a possibilidade de utilização de juntas ao invés de selantes a base de vidros menos resistentes termicamente ¹⁰.

É sabido, contudo, que os óxidos mistos de CeO₂ são passíveis de sofrerem redução em baixas pressões parciais de oxigênio aumentando, desta forma, o componente eletrônico da condutividade total. Esta condutividade eletrônica parcial leva a um sobrepotencial “E” (do eletrólito) na célula, diminuindo a voltagem de Nernst. Além disso, o processo de redução Ce⁴⁺/Ce³⁺ promove a expansão da célula unitária na estrutura do óxido, podendo levar ao surgimento de microtrincas internas no eletrólito, outro fator também responsável pela redução no valor de E ¹¹.

2.2 - A condutividade elétrica em condutores de íons O²⁻: exemplo da céria-samária

2.2.1 - Formação de vacâncias

A condutividade iônica em óxidos a base de CeO₂ deve-se à mobilidade de vacâncias aniônicas através da estrutura cristalina. Quando cátions de valência 2+ ou 3+ são inseridos na estrutura fluorita do óxido de cério, há formação de vacâncias de oxigênio, ou seja, vazios originados pela ausência de O²⁻. Tais imperfeições na rede cristalina ocorrem com objetivo de manter a neutralidade de cargas do sistema. A equação 1 representa a formação de uma vacância pela substituição de cátions Ce⁴⁺ por Sm³⁺, segundo notação de Kröger e Vink ¹²:

onde $\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\text{x}}$ e $\text{O}_{\text{O}}^{\text{x}}$ representam as espécies em seus sítios regulares na rede, Sm_{Ce}' refere-se ao Sm³⁺ em substituição ao Ce⁴⁺, com formação de uma carga negativa e V_{O}'' é a vacância de oxigênio formada (positivamente

carregada), sendo este tipo de defeito, o meio por onde ocorre a difusão dos íons O^{2-} pela rede cristalina.

O óxido de cério apresenta estrutura cúbica tipo fluorita (CaF_2) e grupo espacial $Fm3m$, cuja célula unitária é constituída por íons Ce^{4+} localizados nos vértices e nas faces do cubo. Cada um dos cátions apresenta número de coordenação igual a 8, atribuído ao ânion O^{2-} que por sua vez coordena-se a 4 íons metálicos, como mostra a figura 2. Essa imagem ilustra também a formação de uma vacância de oxigênio pela inserção de dois íons Sm^{3+} .

Figura 2: Representação de uma célula unitária do óxido de cério contendo substituições de Sm^{3+} , com formação de uma vacância de oxigênio.

2.2.2 - Dependência da condutividade elétrica com a temperatura

Para um condutor iônico extrínseco, a condutividade é termicamente ativada, como mostra a equação 2.

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp(-E_a / kT) \quad (2)$$

onde A e E_a são o fator pré-exponencial e a energia de ativação para a mobilidade do íon, respectivamente, k é a constante de Boltzmann, e T a temperatura em Kelvin.

A linearização desta equação (curva de Arrhenius) pode ser obtida através do logaritmo do produto da condutividade pela temperatura, $\log(\sigma \cdot T)$, em função do inverso da temperatura ($1/T$), e o coeficiente angular deste segmento de reta é dado pela razão $-E_a/k$. A figura 3 mostra a dependência da condutividade com o inverso da temperatura através da curva de Arrhenius.

Figura 3: Gráfico de Arrhenius da condutividade iônica mostrando a dependência linear da condutividade com o inverso da temperatura.

2.2.3 - Variação da condutividade elétrica com a pressão parcial de oxigênio

A condutividade elétrica total (σ_T) no eletrólito de céria-samária, em pressões parciais de oxigênio de 0,21 atm ou inferiores, é a soma das contribuições de íons e elétrons, como mostra a equação 3:

$$\sigma_T = \sigma_{ion} + \sigma_e \quad (3)$$

Estas condutividades parciais podem ser descritas separadamente, de acordo com as equações 4 e 5:

$$\sigma_{ion} = \frac{A}{T} \exp(-Ea_{ion} / kT) \quad (4)$$

$$\sigma_e = \frac{A}{T} pO_2^{-\frac{1}{n}} \exp(-Ea_e / kT) \quad (5)$$

onde pO_2 é a pressão parcial de oxigênio, A e Ea são o fator pré-exponencial e a energia de ativação, respectivamente, T é a temperatura em Kelvin e n é um número inteiro (em geral $= \pm 2, \pm 4$ ou ± 6) determinado por um defeito predominante na estrutura cristalina.

A variação da condutividade elétrica com a pressão parcial de oxigênio pode ser então representada como duas regiões de domínios característicos. Em um regime de domínio eletrolítico, a concentração de elétrons é considerada desprezível, a concentração de vacâncias é dada por $[V_o^{\bullet\bullet}] = 1/2 [Sm'_{Ce}]$, onde $[Sm'_{Ce}]$ representa a concentração do aditivo, e a condutividade elétrica total é, neste caso, independente da pressão parcial de oxigênio.

Sob condições redutoras, na qual a concentração de elétrons é suficiente para alterar o valor da condutividade, a céria-samária funciona como um condutor misto (iônico e eletrônico), e σ_T apresenta uma dependência com a pressão parcial de oxigênio, segundo a equação 6.

$$\sigma_T = \sigma_{ion} + \sigma_e pO_2^{-\frac{1}{4}} \quad (6)$$

A figura 4 mostra como varia a condutividade da céria-samária com a pressão parcial de oxigênio, em regiões de domínio eletrolítico e de condutividade mista.

Figura 4: Variação esquemática da condutividade com a pressão parcial de oxigênio na céria-samária.

2.2.4 - Variação da condutividade elétrica com o raio iônico e a concentração de aditivo

Estudos já realizados ^{13, 14, 15} comprovaram que a céria reduzida (fórmula não estequiométrica CeO_{2-x}) é um condutor predominantemente eletrônico. A introdução de um aditivo, porém, aumenta significativamente o componente iônico da condutividade elétrica do material. Vários estudos sobre óxidos de metais alcalinos terrosos (CaO e SrO) e de óxidos de terras raras (M_2O_3 , $\text{M}=\text{La}$, Nd , Sm , Eu , Gd , Y , Ho , Tm , Yb) utilizados como aditivos em eletrólitos sólidos à base de céria têm sido relatados na literatura ¹⁶⁻²⁰.

A variação da energia de ativação para vários óxidos de terras raras em função da concentração do dopante foi estudada por Faber ²¹ e é mostrada na figura 5.

Figura 5: Variação da energia de ativação (E_a) da condutividade iônica em função da concentração do aditivo, para vários óxidos de terras raras em matriz de óxido de cério ²¹.

O comportamento da energia de ativação do processo de condução mostrado na figura 5 sugere que há interações entre o íon dopante e as vacâncias de oxigênio, e que a concentração de tais vacâncias é função da concentração de cada aditivo. Quando a entalpia de associação entre o cátion substituinte e a vacância é mínima, a condutividade elétrica aumenta proporcionalmente com a concentração do cátion (C), como mostra a equação 7:

$$\sigma_T = \frac{A.C}{T} \exp(-\Delta H / kT) \quad (7)$$

No caso de óxidos condutores a base de CeO_2 , estudos anteriores^{19, 20, 21} mostraram que o máximo de condutividade elétrica foi obtido para íons aditivos com raio iônico semelhante ao do íon Ce^{4+} . Este fato revela que há um raio iônico ótimo do cátion substituinte, o qual resulta em uma entalpia de associação mínima entre o íon aditivo e a vacância de oxigênio, proporcionando uma deformação elástica mínima da estrutura cristalina. A figura 6 mostra os valores de condutividade elétrica²² para o óxido de cério contendo óxidos de terras raras (R_2O_3), em função do raio iônico do aditivo. Pelo gráfico observa-se um aumento da condutividade com aumento do raio iônico, atingindo um valor ótimo para o cátion Sm^{3+} , mas para valores de $r > 0,109 \text{ nm}$ o valor da condutividade diminui.

Figura 6: Variação da condutividade iônica em relação ao raio do íon aditivo, para soluções sólidas de $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{RO}_{1,5})_{0,2}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ²².

Dessa forma, estes resultados experimentais evidenciaram que, dentre os óxidos de cério contendo terras raras como aditivos, a solução sólida

$\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ apresenta o maior valor de condutividade iônica. Este resultado foi confirmado posteriormente ²³.

2.3 - Influência do tamanho de grãos nos fenômenos de transporte de massa e/ou carga em cerâmicas condutoras a base de óxido de cério

Materiais nanoestruturados têm sido largamente estudados nos últimos anos principalmente por apresentarem uma ampla diversidade funcional, com propriedades otimizadas em relação àquelas comumente encontradas em materiais microcristalinos ^{24, 25}. Particularmente no caso dos eletrólitos sólidos à base de céria, não se sabe ao certo a influência da elevada densidade dos contornos de grão na resistividade elétrica dos componentes intra- e intergranular. Modelos têm sido propostos no intuito de fornecer uma explicação a cerca dos fenômenos de transporte em nanoestruturas com tamanhos inferiores a 100 nm ^{26, 27, 28}. Apesar disso, poucos resultados experimentais foram publicados, principalmente devido à dificuldade de obtenção desses materiais.

A partir do ano 2000, pesquisadores de diversas áreas estão com atenções voltadas para a síntese e caracterização de componentes de células a combustível de óxido sólido, objetivando a otimização de suas propriedades na tentativa de redução da temperatura de operação deste dispositivo. Contudo, muito pouco se sabe a respeito das propriedades termodinâmicas e de transporte dos óxidos de cério nanoestruturados com altos teores de substituintes trivalentes (>15% mol). Tal dificuldade deve-se ao fato de ser de grande importância a seleção de um método que permita a produção de pós cerâmicos bastante reativos, para que a temperatura de sinterização seja a menor possível. É sabido que no terceiro estágio da sinterização, os parâmetros tempo e temperatura apresentam uma influência considerável na microestrutura do material, provocando, no caso de materiais a base de CeO_2 , o crescimento acelerado dos grãos ^{29, 30}. Contudo, devido à dificuldade de obtenção de grãos nanométricos de céria-samária (< 100 nm) por vias convencionais de

sinterização, todos dos trabalhos reportados até o momento na literatura utilizam métodos especiais, tais como sinterização por plasma por descarga (“spark plasma”) e prensagem a quente e sinterização rápida (“fast firing”) ^{31, 32}, para reduzir a temperatura e o tempo de densificação .

A presença de impurezas no pó cerâmico precursor como Na_2O , Al_2O_3 e SiO_2 principalmente, leva a uma redução da condutividade intergranular em cerâmicas microcristalinas, devido à segregação dessas impurezas com formação de camadas resistivas aos portadores de carga nas regiões de interface. Segundo alguns pesquisadores , diminuindo o tamanho dos grãos para algumas dezenas de nanômetros, a alta densidade de interfaces originada acaba promovendo a “diluição” dessas impurezas nas regiões de contorno (diminuição no teor total de impurezas por unidade de área de contorno de grão), minimizando os efeitos de bloqueio e também as diferenças entre os componentes intra- e intergranular da condutividade ^{27, 33, 34}. Além de impurezas, espécies carregadas ou mesmo defeitos tendem a segregar para estas regiões, a fim de diminuir a tensão e a energia eletrostática da rede. Esse acúmulo de cargas é compensado pela formação de cargas espaciais na região entre os grãos . Dessa forma, os defeitos iônicos do grão com cargas de mesmo sinal das regiões de contorno sofrerão depleção, enquanto que defeitos de cargas opostas serão acumulados nas regiões de cargas espaciais ^{28, 35, 36}.

Um importante fator a ser considerado no estudo da influência dessas estruturas nanométricas na condutividade de eletrólitos sólidos a base de CeO_2 é a formação de defeitos termodinâmicos. Com o acúmulo de cargas nas regiões de interface devido à segregação de espécies carregadas, há formação de um dipolo elétrico entre esta região de contorno e o interior do grão. Espera-se, neste caso, que a energia eletrostática associada à essa diferença de densidade de cargas leve a uma diminuição nos valores de energia de formação de defeitos, na busca da neutralidade de cargas pelo sistema. Como exemplo, a segregação de um substituinte trivalente com carga efetiva negativa (Gd^{3+} ou Sm^{3+}) para as regiões de contorno leva à formação de cargas espaciais com potencial positivo. Conseqüentemente ocorre a depleção de vacâncias de

oxigênio e o processo de redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} é favorecido, levando a um acúmulo de elétrons nessas regiões de cargas espaciais de potencial positivo. Devido à baixa condutividade iônica do óxido de cério puro (sem aditivos), tal fenômeno acaba por promover um aumento no valor do componente eletrônico da condutividade elétrica total, principalmente quando o tamanho médio de grãos é reduzido para poucas dezenas de nanômetros^{27, 34}.

No caso do óxido de cério nanoestruturado contendo altos teores de aditivo (>15%), o qual se comporta como um condutor iônico extrínseco, este aumento na condutividade eletrônica devido à presença de cargas espaciais ainda é especulativo. Ao contrário, espera-se que, com a depleção de vacâncias de oxigênio das interfaces, haja um aumento do bloqueio aos portadores de carga nesta região. Com isso, é esperado que a presença de cargas espaciais promova uma diminuição da condutividade intergranular e não o contrário.

2.4 – A céria-samária: Revisão bibliográfica

Nesta revisão serão priorizados os trabalhos reportados na literatura sobre céria-samária.

Os eletrólitos sólidos de céria-samária ($\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$) vêm sendo estudados desde o final da década de 80, devido à obtenção de bons resultados experimentais de condutividade iônica. Em 1988, Yahiro³⁷ investigou a condutividade elétrica dos íons oxigênio em óxidos com estrutura cúbica tipo fluorita, envolvendo principalmente soluções sólidas de $\text{CeO}_2\text{-RO}_{1,5}$ ($\text{R} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Ho, Tm, Yb}$) e zircônia estabilizada com óxido de ítrio ($(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$). Pelos valores obtidos (tabela 1), observa-se que a solução sólida $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,20}$ apresenta valor de condutividade, a 800°C, três vezes maior que a da $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ e superior também aos demais óxidos.

Tabela 1: Valores de condutividade iônica de $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{RO}_{1,5})_{0,20}$ a 800°C ³⁷.

Eletrólito Sólido	$\sigma_{\text{ion}} \times 10^{-2} (\text{S.cm}^{-1})$
$(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,20}$	9,45
$(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{DyO}_{1,5})_{0,20}$	7,74
$(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{HoO}_{1,5})_{0,20}$	6,39
$(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{NdO}_{1,5})_{0,20}$	5,93
$(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{ErO}_{1,5})_{0,20}$	5,74
$(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{YbO}_{1,5})_{0,20}$	5,59
$(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{TmO}_{1,5})_{0,20}$	5,59
$(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{GdO}_{1,5})_{0,20}$	5,53
$(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{LaO}_{1,5})_{0,20}$	4,16
$(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{CaO}_{1,5})_{0,20}$	4,28
CeO_2	0,03
$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$	3,01

Estudos adicionais publicados em 1989 por Yahiro ³⁸ e também por Eguchi ²² em 1992, ratificaram a céria-samária como sendo o eletrólito sólido de maior condutividade iônica, dentre os óxidos estudados. A partir dos resultados relatados sobre a condutividade iônica dos óxidos à base de CeO_2 , a solução sólida $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{SmO}_{1,5})_x$ passou a ser extensivamente estudada como um eletrólito sólido altamente promissor para emprego em SOFC de temperaturas intermediárias de operação, na faixa de 500 a 650°C .

Um número considerável de publicações mostra o avanço obtido no intuito de desenvolver e aperfeiçoar métodos de síntese de pós cerâmicos a base de óxido de cério. Essencialmente, as características dos pós dependem em grande parte do método de síntese utilizado, apresentando grande influência nas propriedades do corpo cerâmico sinterizado.

A condutividade elétrica de materiais cerâmicos, por exemplo, é determinada pelo transporte de espécies carregadas (íons, elétrons, buracos)

através da estrutura do material. No caso dos condutores de íons O^{2-} , é sabido que alguns aspectos da microestrutura podem exercer um efeito resistivo na difusão destes íons através de regiões com características diferentes da matriz, tais como contornos de grão, poros, fases secundárias, impurezas, dentre outras, promovendo, assim, um bloqueio aos portadores de carga ³⁹.

A obtenção de pós em escala nanométrica e de elevada área superficial aumenta a reatividade entre as partículas, diminuindo a temperatura necessária para densificação do material. Isto possibilita a minimização de algumas imperfeições na céria-samária como presença de poros, segregação de impurezas para as regiões de contorno e até mesmo o processo de redução Ce^{4+}/Ce^{3+} , que promove a expansão da rede cristalina favorecendo, assim, a formação de microtrincas.

Pós de CeO_2 com tamanho nanométrico de partículas (5-10 nm) apresentam densidade >98% em temperaturas de sinterização inferiores a $1300^{\circ}C$ ⁴⁰, enquanto que com tamanho de partículas na faixa de micrômetros são sinterizados a temperaturas superiores a $1500^{\circ}C$ ^{41, 42}.

Desta forma, muitos dos trabalhos publicados sobre céria-samária desde 1992 referem-se à obtenção e caracterização de pós cerâmicos preparados a partir de diferentes técnicas de síntese, com o objetivo de otimizar as propriedades deste material. Na tabela 2 são listados alguns resultados reportados na literatura, referentes à céria-samária obtida a partir de diferentes rotas de síntese. Uma rápida análise comparativa entre as diferenças nas temperaturas ($T_{sint.}$) e tempos ($t_{sint.}$) de sinterização, bem como entre os valores de condutividade total (σ_T) e de energia de ativação (E_a) do processo de condução obtidos, comprovam que o tipo de método de síntese empregado apresenta grande influência nas propriedades finais do material sinterizado.

Tabela 2: Resultados obtidos da literatura para $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,20}$ preparada por diferentes técnicas de síntese.

Técnica de síntese	$T_{\text{sint.}}$ (°C)	$t_{\text{sint.}}$ (h)	D_R^* (%)	a^{**} (nm)	$\sigma_{T(600^\circ\text{C})}$ (S.cm^{-1})	E_a (eV)	Referência
Co-precipitação ^a	1550	3	>90	-----	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,85	42
Co-precipitação ^b	1300	4	97	-----	$1,6 \cdot 10^{-2}$	-----	43
Hidrotérmica	1400	10	95	0,5433	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,87	44
Sol-gel	1400	10	95	0,5431	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,97	45
Combustão	1300	10	95	0,5415	$5,4 \cdot 10^{-3}$	0,85	46
Co-precipitação ^c	1200	5	98	-----	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,90	47

^a = co-precipitação com hidróxido de amônio, ^b = co-precipitação com oxalato de amônio, ^c = co-precipitação com carbonato de amônio, * = densidade relativa, ** = parâmetro de rede.

Em 2004 Mori ⁴⁸ relatou um estudo sobre a influência da morfologia das partículas na estrutura e na condutividade do material sinterizado. Partículas com formato arredondado foram obtidas pela precipitação dos cátions com quantidade otimizada de hidrogênio carbonato de amônio. Os valores de condutividade elétrica total e energia de ativação (E_a) para corpos cerâmicos provenientes de pós contendo partículas arredondadas e alongadas a 600 °C foram: $\sigma_T = 7 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, $E_a = 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $\sigma_T = 4 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, $E_a = 74 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente ($1 \text{ eV} = 96,488 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Com o objetivo de determinar o motivo pelo qual o eletrólito obtido a partir de partículas arredondadas apresentou menor energia de ativação e maior condutividade, os autores observaram as características estruturais dos materiais sinterizados. As melhores propriedades elétricas obtidas por esse material foram associadas à presença de uma menor quantidade de microdomínios coerentes, em comparação às amostras obtidas a partir de partículas alongadas. Tais microdomínios foram relatados como uma ordenação de cátions correspondentes a uma possível estrutura tipo B (típica de sesquióxidos), sendo neste caso uma fase menos condutora ao transporte de íons em comparação à cúbica tipo fluorita, característica do óxido de cério.

A partir dos dados dos trabalhos abordados anteriormente, pode-se concluir que a técnica de síntese apresenta grande influência nos resultados obtidos tanto para as nanopartículas produzidas quanto para os compactos de céria-samária sinterizados, podendo ser obtidos diferentes valores de condutividade iônica para um mesmo material.

Também em 2004 Li ⁴⁹ estudou a sinterização e o crescimento dos grãos com o aumento da concentração de Sm^{3+} . Os resultados apresentados mostraram que o samário promoveu um retardamento tanto na densificação quanto no crescimento de grãos da céria. Nesse trabalho, os pós obtidos pela precipitação dos cátions com carbonato de amônio apresentaram elevada sinterabilidade, obtendo-se corpos cerâmicos com densidade relativa igual a 99%, para temperaturas de sinterização inferiores a 1200°C.

Lai e Haile ⁵⁰ publicaram um estudo detalhado sobre as propriedades elétricas e termodinâmicas de $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{SmO}_{1,5})_{0,15}$ microcristalina, a partir de medidas de condutividade elétrica *ac*. As amostras foram recobertas com eletrodos de Pt em ambas as faces e a condutividade elétrica foi avaliada na faixa de $p\text{O}_2$ de 0,21 atm a 10^{-31} atm, no intervalo de temperatura de 500 a 650 °C. Os autores procuraram, principalmente, associar os dados experimentais obtidos à teoria postulada por Jamnik e Maier ⁵¹ para o estudo da condutividade mista, mostrando uma boa concordância entre os resultados obtidos e o modelo proposto.

Hibino ⁵² investigou o comportamento da céria-samária frente à atmosfera redutora (H_2), recobrindo o eletrólito sólido com um filme fino de óxido de bário, com posterior tratamento térmico a 1650 °C, para promover a reação de estado sólido entre o BaO e o eletrólito, com formação da solução sólida entre os cátions ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\alpha}$). Os resultados mostraram uma menor reatividade do eletrólito contendo bário frente ao hidrogênio. Os valores de densidade de potência para o eletrólito recoberto com BaO foram maiores em comparação com eletrólitos de céria-samária sem o recobrimento.

Inaba ⁵³ estudou o efeito da condução iônica-eletrônica na voltagem do circuito aberto (OCV) em SOFC contendo eletrólito de céria-samária, na faixa de

temperatura de 450 – 700 °C. Resultados de OCV e do número de transferência iônica mostraram que a condução eletrônica da céria-samária foi suprimida em temperaturas intermediárias com a umidificação do combustível (H_2). Estes mesmos pesquisadores⁵⁴ voltaram a publicar resultados sobre as propriedades eletroquímicas da céria-samária para utilização em SOFCs, na faixa de temperatura de 400 – 800 °C. Resultados da condutividade total do eletrólito em função da pressão parcial de O_2 mostraram que Ce^{4+} foi parcialmente reduzido a Ce^{3+} , e como esperado, um aumento nos valores de condutividade eletrônica foi observado para baixas pressões parciais de oxigênio.

A influência de co-dopantes de Sm^{3+} e Gd^{3+} em eletrólitos sólidos a base de céria foi investigada por Wang⁵⁵. Amostras de céria co-dopada, com composição nominal de $Ce_{1-a}Gd_aSm_yO_{2-0,5a}$, com $a = 0,15$ ou $0,2$ e $0 \leq y \leq a$ foram preparadas para posterior comparação com céria sem co-dopagem, em relação à estrutura cristalina e condutividade elétrica. Todos os eletrólitos sólidos apresentaram estrutura cúbica tipo fluorita. Amostras co-dopadas apresentaram valores de condutividade iônica maiores que as sem co-dopagem.

Wang⁵⁶ estudou a síntese e a caracterização de nanopartículas reativas de céria-samária obtidas por precipitação via carbonato de amônio, e confirmaram que corpos de prova podem ser sinterizados a 99% da densidade teórica na temperatura de 1200 °C.

Mori e Drenman⁵⁷ verificaram a influência da microestrutura na condutividade de eletrólitos à base de CeO_2 . Nesse trabalho, pós de céria-samária foram preparados a partir do método da precipitação por íons carbonato. Com o intuito de obter grãos de tamanhos reduzidos foi aplicada uma técnica especial de sinterização combinando plasma por descarga com o método convencional. Resultados de condutividade elétrica mostraram que a composição $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925}$ foi a que atingiu menores valores de energia de ativação e resistividade elétrica. A partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foi observado que, para uma quantidade de aditivo superior a 15%, houve a formação de microdomínios coerentes de

tamanho maior, e o material como um todo apresentou menor condutividade elétrica.

Pesquisadores ⁵⁸ do Instituto de Tecnologia e Novas Energias, em Beiging, China, estudaram a performance de uma célula a combustível de óxido sólido suportada no ânodo, na faixa de temperatura de 450 – 600 °C. O eletrólito sólido de céria-samária foi sintetizado quimicamente pelo método de precipitação dos oxalatos. Foi investigada a influência da adição de carbonatos de metais alcalinos (Li_2CO_3 e Na_2CO_3) na diminuição da condutividade eletrônica em atmosferas redutoras aumentando, assim, o componente iônico e consequentemente a estabilidade da célula. Resultados de densidade de potência ($0,49 \text{ W/cm}^2$) após 35 h de operação a 550 °C indicaram melhor estabilidade química do eletrólito com adição de sais.

Jiang ⁵⁹, investigou as diferenças no processo de crescimento de filmes finos de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ em diferentes substratos. Os filmes foram depositados por fase vapor a partir de precursores metalorgânicos. A temperatura no processo de deposição mostrou ser de grande importância na decomposição dos precursores. Substratos do composto $\text{NiO-ZrO}_2:16\%\text{YO}_{1,5}$ apresentaram filmes com superfícies mais uniformes que os filmes depositados em α -alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Pesquisadores chineses ⁶⁰ publicaram um estudo sobre síntese e propriedades de céria-samária co-dopada com ítria. Amostras de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,15}\text{Y}_{0,05}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,9}$ sintetizadas pelo método sol-gel (citrato amorfo) mostraram maior condutividade e menor energia de ativação que amostras sem co-dopagem.

Meng ⁶¹ relatou alguns resultados sobre a síntese de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ via reação de combustão. Foi utilizado álcool polivinílico (PVA) como combustível e nitrato como agente oxidante. A partir desse método foi possível obter densidade relativa de 98% na temperatura de sinterização de 1300 °C por 5 h. A condutividade iônica medida para essa amostra a 700 °C foi de $0,033 \text{ S.cm}^{-1}$.

Yan ⁶² estudou a cinética de sinterização da céria-samária com adição de cobalto. Os mecanismos do processo de sinterização foram discutidos com base

na microestrutura observada, e as amostras foram preparadas pelo método da precipitação dos oxalatos. Com adição de 5% mol de óxido de cobalto, os compactos a verde foram sinterizados a 1150 °C por 2 h, obtendo-se uma densidade relativa de 92%.

Bellino ⁶³, publicou um estudo a respeito do aumento da condutividade iônica em cerâmicas nanoestruturadas à base de céria. Pós comerciais de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (Nextech Materials) de elevada área superficial ($>200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) foram submetidos a um processo de sinterização não convencional (sinterização rápida), o qual permitiu a obtenção de corpos cerâmicos com densidade relativa $D_R > 92\%$ a 700 °C e 800 °C. As amostras sinterizadas nessas temperaturas apresentaram aumento na condutividade iônica total, quando comparado com corpos de prova sinterizados convencionalmente a 1300 °C. Os diagramas de impedância das amostras com tamanho médio de grãos de 41 nm apresentaram apenas um semicírculo, relacionado com a condutividade intragranular.

Munir ⁶⁴ reportou alguns resultados semelhantes aos apresentados por Bellino. Amostras com elevada densidade relativa de óxido de cério nanoestruturado, contendo 30% mol de Sm^{3+} foram obtidas após sinterização por plasma por descarga sob alta pressão. Amostras com tamanho médio de grãos de 16,5 nm foram obtidas e, para essas amostras, um único semicírculo no espectro de impedância foi observado sendo atribuído à condutividade do grão.

Em 2006, Jasinski ⁶⁵ reportou um estudo sobre as propriedades elétricas da céria-samária nanocristalina, na forma de filmes finos suportados em folha de platina. Ao contrário dos resultados apresentados por Bellino ⁶³ e Munir ⁶⁴, houve redução da condutividade elétrica total com o tamanho médio de grãos. A condutividade intergranular foi vista diminuir de cerca de duas vezes quando o tamanho de grãos foi reduzido de 55 nm para 40 nm.

Estes três trabalhos citados anteriormente mostram divergências nas propriedades elétricas de eletrólitos sólidos de céria-samária nanocristalina, obtidos por diferentes métodos. Em geral, as propriedades destes materiais têm

apresentado grandes diferenças em relação à da céria-samária microcristalina. Além disso, os fenômenos de transporte que operam em escala nanométrica ainda continuam incompreendidos.

No início de 2007, Meng ⁶⁶ reportou um estudo sobre o aumento da sinterabilidade de pós de céria-samária preparados por precipitação com ácido oxálico. Depois de sintetizado, o material calcinado a 600 °C foi triturado em moinho (por 48 h) e submetido a tratamento térmico a 1400 °C por 2 h. Por meio desse processo, a densidade relativa do material aumentou de 76% para 98%.

A condutividade iônica de eletrólitos sólidos a base de CeO₂, contendo substituições de Sm, Gd, Dy e Er, foi investigada por Kuharuangrong ⁶⁷. Os resultados de impedância mostraram uma dependência da condutividade com o tipo e a quantidade do cátion substituinte. Para uma concentração de 10% mol de aditivo, o Sm apresentou maior condutividade que Gd, Dy e Er, respectivamente.

Banerjee ⁶⁸ estudou o efeito da adição de cálcio em Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}. A composição Ce_{0,8}Sm_{0,05}Ca_{0,15}O_{2,5} exibiu um valor de condutividade elétrica de 1,22.10⁻¹ S.cm⁻¹ a 700 °C e energia de ativação igual a 0,56 eV. A estabilidade química desse material em atmosferas redutoras também foi maior, quando comparado com o eletrólito sem Ca²⁺.

Pós de céria-samária foram sintetizados pelo método da combustão, utilizando glicina como combustível. Análise do comportamento de sinterização mostrou que mais de 96% de densidade relativa foi obtida, em temperatura de relativamente baixa (1100 °C). Resultados de espectroscopia de impedância mostraram que Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925} (sinterizado a 1100 °C) apresentou condutividade elétrica elevada ($\sigma_T=0,015$ S.cm⁻¹) a 650 °C ⁶⁹.

Em 2008, a síntese de nanopartículas de Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9} preparadas por processo hidrotérmico utilizando uréia como reagente foi relatada por Hwang. Partículas com diâmetro médio de 3 nm e distribuição de tamanho uniforme foram obtidas. O mecanismo de formação destas partículas por meio da rota desenvolvida foi proposto, e a sinterabilidade dos pós produzidos mostrou ser dependente da quantidade de uréia usada na reação ⁷⁰.

Amostras de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Y}$ e $0 < x < 0,2$) foram sinterizadas, partindo-se de pós obtidos pelo método da co-precipitação em solução contendo NH_4OH ⁷¹. As propriedades físicas destas amostras foram avaliadas, e o composto $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,9}$ foi o que apresentou o maior valor de condutividade elétrica total a 600 °C ($\sigma_T = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$).

O comportamento fractal e o estado de aglomeração de pós nanocristalinos de CeO_2 contendo substituições de Gd^{3+} e Sm^{3+} foram estudados por Tyagi ⁷². O tamanho médio de cristalito dos pós preparados pelo método da combustão foi estimado a partir da equação de Scherrer e de medidas de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS). Por microscopia eletrônica de transmissão observou-se que o tamanho médio de partículas encontrava-se na faixa de 10-15 nm, apresentando uma boa correlação com os resultados de tamanho de cristalito obtidos por SAXS, e a partir dos difratogramas de raios X (método de Scherrer).

Demin ⁷³ estudou o efeito da adição de co-dopantes (Ba^{2+} e Sr^{2+}) nas propriedades elétricas e estruturais de soluções sólidas do tipo $\text{Ln}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{La}$). Dentre todas as amostras, o maior valor de condutividade elétrica foi obtido para $(\text{Sm}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Ba}_{0,05})_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$. Medidas de condutividade elétrica total em função da pressão parcial de oxigênio mostraram que, para esse mesmo material, a faixa de domínio eletrolítico também foi maior, em comparação com os outros eletrólitos sólidos.

Esposito ⁷⁴ sintetizou pós nanométricos de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ com $x = 0,1; 0,2; 0,25$ e $0,3$ pelo método da co-precipitação assistida com diamina, que foram utilizados para a elaboração de cerâmicas densas utilizando os métodos convencional e de sinterização rápida. Variando a temperatura de sinterização, neste último caso, os autores obtiveram uma ampla gama de tamanhos de grãos (de 140 nm a 670 nm). Os resultados de medidas de condutividade elétrica mostraram que nos materiais sinterizados de forma convencional a resistência dos contornos de grão diminui com o aumento do tamanho dos grãos, como esperado, devido à diminuição no número de

interfaces. Nas cerâmicas sinterizadas rapidamente, contudo, a resistividade dos contornos de grão diminuiu com o decréscimo no tamanho dos grãos.

2.5 - Técnicas de preparação de pós

2.5.1 Mistura de óxidos

Dentre os métodos convencionais para a obtenção de pós cerâmicos, a técnica de mistura de pós utilizando um misturador mecânico ou moinho contendo meios de moagem é comumente empregada na preparação^{75, 76, 77, 78}. Este processo tem como objetivo obter uma maior homogeneidade entre os reagentes e promover a desintegração dos aglomerados de partículas.

Reações de estado sólido entre óxidos como, por exemplo, CeO_2 e Sm_2O_3 são desfavoráveis tanto do ponto de vista cinético quanto termodinâmico, nas condições ambiente. Geralmente, temperaturas de sinterização $\geq 1500^\circ\text{C}$ são requeridas para a obtenção de uma densidade aparente superior a 95% da densidade teórica do material. A etapa de difusão no processo de sinterização deve-se ao fenômeno de transporte de massa ocasionado pela mobilidade dos átomos na estrutura cristalina. A difusão do oxigênio em compostos com estrutura tipo fluorita é muito mais rápida que a do metal. O metal mais lento, no entanto, determinará a cinética de sinterização.

De forma geral, o método da mistura de pós na forma de óxidos tem como principais vantagens a facilidade de operação e possibilidade de produção em larga escala. As principais desvantagens estão relacionadas com a homogeneização limitada, que em geral resulta em microestrutura final heterogênea, a necessidade do uso de altas temperaturas e a possibilidade de contaminação⁷⁸.

2.5.2 - Precipitação na presença de surfactante

A interação de um surfactante com o material (óxido, oxalato, hidróxido, etc.) precipitado apresenta forte dependência com o valor do pH do meio reacional. Para valores de pH iguais ou inferiores ao ponto isoelétrico do óxido de cério (6,75), grupos OH ou mesmo moléculas de água são adsorvidos fisicamente na superfície do óxido⁷⁹. Um pH mais alto promove a desprotonação de grupos OH, favorecendo a formação de cargas de potencial negativo. Nesse caso, a interação com um surfactante catiônico é facilitada pela atração do nitrogênio positivamente carregado e o ânion O⁻ na superfície do óxido, como ilustra a figura 7.

Figura 7: Representação ilustrativa da interação entre o óxido de cério e um surfactante catiônico⁷⁹.

O emprego de surfactantes na síntese de materiais à base de óxido de cério tem sido estudado, principalmente para aplicações em catálise, devido a elevados valores de área de superfície específica obtidos^{80, 81}.

O emprego dessa rota de síntese neste trabalho teve como objetivo a preparação de céria-samária de elevada área de superfície específica, pela

interação entre o óxido de cério hidratado e um surfactante catiônico. Este aumento da superfície de contato entre as partículas do pó visa diminuir a temperatura de sinterização do compacto cerâmico.

2.5.3 - Precipitação homogênea

Nesse método cineticamente controlado, o agente precipitante é adicionado indiretamente na solução como resultado da hidrólise de um reagente ou da combinação de reagentes. A formação *in situ* do precipitante permite que este seja distribuído homogeneamente por toda extensão do meio reacional. Com isto, há uma minimização na formação de gradientes de concentração durante a etapa de precipitação, permitindo um maior controle na distribuição do tamanho das partículas obtidas.

Alguns ésteres têm sido utilizados como reagentes nesse tipo de reação como, por exemplo, o oxalato de metila, que ao sofrer hidrólise leva à formação do ácido oxálico (equação 8). Na presença de íons de terras raras ocorre a precipitação na forma de oxalato, segundo a equação 9.

A uréia é um reagente comumente utilizado neste tipo de síntese devido seu caráter básico, elevada solubilidade em água e sua taxa de hidrólise, que é facilmente controlada pela temperatura do meio. Em reações de precipitação homogênea utilizando uréia como reagente, a termólise leva à formação de amônia e ácido isociânico⁸², segundo a reação de decomposição abaixo:

Consequentemente ocorre a hidrólise da amônia e do ácido segundo as reações 11 e 12:

O CO_2 gerado no meio leva à formação de íons carbonato, precipitando o Ce^{3+} na forma de oxicarbonato, como mostra a reação 13:

Além da uréia e do ácido oxálico, outros reagentes também podem ser utilizados em reações por precipitação homogênea. Alguns deles estão listados na tabela 3, bem como o agente precipitante produzido.

Tabela 3: Diferentes reagentes utilizados no método da precipitação homogênea e os respectivos agentes precipitantes.

Reagente	Agente Precipitante
Hexametilenotetramina	OH^-
Uréia	
Acetamida	
Ácido metafosfórico	PO_4^{3-}
Trimetil fosfato	
Dimetil oxalato	oxalato
Persulfato de amônio	SO_4^{2-}
Dimetil sulfato	
Ácido sulfâmico	

2.5.4 - Precipitação homogênea e hexametilenotetramina

Em 1993, Chen e Chen ⁸³ reportaram um estudo sobre a síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de cério. A partir do método da precipitação homogênea foi possível obter corpos cerâmicos com elevada densificação (> 99%) em temperaturas relativamente baixas (< 1300°C). A temperatura de sinterização nesse trabalho mostrou ser independente do tamanho das partículas. Corpos cerâmicos provenientes de pós calcinados em diferentes temperaturas (450 e 850°C) apresentaram as mesmas densidades relativas.

Diferentemente do método da uréia, Chen e Chen utilizaram a hexametilenotetramina (HMT) como reagente. A HMT foi relatada pela primeira vez na literatura científica em 1859 e atualmente é produzida em escala industrial pela reação de formaldeído e amônia. É utilizada como um importante reagente em síntese orgânica, aditivo de resinas, em indústrias farmacêuticas, também para fabricação de explosivos e na medicina é usado como antiséptico ⁸⁴. É conhecida por diversos nomes como HMT ou HMTA, urotropina, hexamina, hex, hexa, hexaform, amônioformaldeído, formamina, formin, metenamida, metamin, metramina, cristamina, carin, cistamin, cistogen, naftamina, urisol, uritona, vesaloina, xametrin ⁸⁵. Seu contexto histórico é importante, pois foi o primeiro composto orgânico a ser analisado por cristalografia de raios X. A figura 8 representa a fórmula estrutural da HMT.

Figura 8: Fórmula estrutural da hexametenotetramina.

A HMT é uma fonte alternativa para geração de amônia *in situ* semelhante à uréia, mas ao contrário desta não há formação de íons carbonato no meio reacional. A partir da sua reação de hidrólise há formação de formaldeído e amônia, caracterizando-se por apresentar uma cinética lenta. Porém, a taxa de hidrólise pode ser controlada por agentes externos como temperatura e/ou pressão. O aumento da temperatura, neste caso, favorece o deslocamento da reação de equilíbrio (equação 14) para o sentido de formação de NH_3 , aumentando assim o pH do meio.

A grande vantagem deste método utilizado para obtenção de pós de CeO_2 bastante reativos é que, ao contrário do método da uréia, o Ce^{3+} precipita diretamente na forma de óxido. Em soluções com pH ácido há o favorecimento da precipitação do cério como hidróxido de cério III. No entanto, a hexametenotetramina atua como um agente oxidante do Ce^{3+} a Ce^{4+} . Devido à menor basicidade (quando comparado ao Ce^{3+}) e à elevada carga, os íons Ce^{4+} podem formar complexos com moléculas de H_2O ou com íons OH^- , na forma de

$\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_y^{(4-y)+}$. Em meio aquoso ocorre a protonação das moléculas de H_2O e conseqüente formação do óxido de cério hidratado, segundo a reação 15.

As reações de precipitação para preparação de pós cerâmicos apresentam basicamente duas etapas importantes para a formação das partículas: a nucleação e o crescimento do cristal. O entendimento e o controle de ambas são fundamentais para a obtenção de partículas com características físicas bem definidas. Muitos dos conceitos utilizados atualmente para preparação de partículas coloidais monodispersas foram baseados no modelo inicialmente proposto por LaMer ⁸⁶. Tal modelo implica que as partículas monodispersas são formadas quando a precipitação em solução homogênea é conduzida sob uma cinética controlada, até que as concentrações das espécies constituintes cheguem a uma condição crítica de supersaturação havendo assim a formação de núcleos pequenos. Em seqüência, ocorre o crescimento uniforme por difusão do soluto em direção ao sólido disperso produzido.

No caso dos condutores iônicos, por exemplo, todo este controle tem como principal objetivo a obtenção de uma microestrutura favorável ao transporte dos portadores de carga.

A obtenção de pós em escala nanométrica com controle tanto na forma quanto na distribuição do tamanho das partículas favorece o processo de sinterização, diminuindo a temperatura necessária para densificação do material. Isto possibilita a minimização de algumas imperfeições na microestrutura da céria-samária, como citado anteriormente.

2.5.5 - Síntese hidrotérmica

A preparação de pós via síntese hidrotérmica envolve reagentes (geralmente sais de metais, óxidos, hidróxidos, ou pós metálicos) na forma de uma solução ou suspensão, usualmente em água, à temperatura e pressão elevadas. A precipitação sob estas condições pode levar a pós anidros com características bastante distintas incluindo tamanho muito reduzido (10-20 nm), estreita faixa de distribuição do tamanho de partículas, fase cristalina única, alta pureza e boa homogeneidade química⁸⁷.

Tal método se distingue da co-precipitação pela temperatura e pressão usadas na reação. A temperatura de operação está entre a temperatura de ebulição da água e sua temperatura crítica (100 - 374 °C). O processo é conduzido em um reator (autoclave) de material rígido, onde pode ser aquecido à temperatura desejada. Normalmente as superfícies do interior do recipiente estão revestidas com teflon para evitar a corrosão do recipiente pela solução e conseqüente contaminação.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Neste item serão descritos os materiais utilizados e os métodos de síntese e de caracterização empregados. Inicialmente foi feito um estudo para escolha do método de síntese mais adequado. Para isto foram selecionados: método da precipitação homogênea com o uso de surfactante, precipitação homogênea sem surfactante, porém seguido de tratamento hidrotérmico, e o método modificado da precipitação homogênea que consistiu no uso de diferentes solventes. Para fins comparativos e estudo da formação de solução sólida em céria-samária foi também utilizado o método convencional de mistura de óxidos. Os materiais utilizados bem como as etapas de cada técnica de síntese são descritas a seguir.

3.1 - Métodos de síntese

3.1.1 - Mistura de óxidos

Quantidades estequiométricas de óxido de cério (CeO_2 , 99,9%, Aldrich) e de óxido de samário (Sm_2O_3 , 99,9%, BDH) foram transferidas para um recipiente de polietileno com álcool isopropílico e meios de moagem de zircônia. Um misturador mecânico (Túrbula modelo T2C) foi utilizado por um período de 6 horas para promover a homogeneização da mistura. Após a remoção do solvente e secagem em estufa a 70°C , a mistura foi separada em frações para a produção de cilindros de $\sim 1,5$ mm de espessura e 10 mm de diâmetro, por compactação uniaxial. Os compactos foram sinterizados ao ar (forno Lindberg BlueM) em diferentes temperaturas e tempos de patamar. Os materiais obtidos por este método serão denominados CS-mix.

3.1.2 - Síntese hidrotérmica

Para a síntese hidrotérmica partiu-se de uma solução 0,4 M de cátions Ce^{3+} e Sm^{3+} , na qual foi adicionada outra solução 0,5 M de hexametilenotetramina (HMT, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 99%, Alfa Aesar). Do volume resultante,

alíquotas de 90 mL foram adicionadas em um recipiente de Teflon com capacidade máxima de 100 mL. O recipiente foi colocado posteriormente em uma estufa termostatzada e as temperaturas e os tempos de envelhecimento utilizados foram: 70 °C, 100 °C, 120 °C, 150 °C e 180 °C por 1,0 h; 2,5 h e 4,0 h de patamar. O precipitado obtido foi então filtrado e seco em estufa a 70 °C para posterior análise. Os materiais obtidos por este processo serão denominados CS-H.

3.1.3.-Precipitação na presença de surfactante

Para esta síntese foram empregados os seguintes reagentes químicos: nitrato de cério hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,99%, Aldrich), nitrato de samário hexahidratado ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Strem Chemicals), hexametilenotetramina (HMT, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 99%, Alfa Aesar) e brometo de cetiltrimetilamônio como surfactante (CTAB, Merck).

À solução 0,1 M de cátions (Ce^{3+} e Sm^{3+}) foi adicionada gota a gota uma solução 0,5 M de HMT. A solução resultante foi deixada sob agitação por 30 min e, em seguida, foi adicionada uma solução 0,1 M de CTAB, sendo a relação $(\text{Ce}^{3+} + \text{Sm}^{3+})/\text{CTAB} = 1,2$. A solução final contendo cátions, HMT e surfactante foi colocada em banho termostatzado por 3 dias. O precipitado formado foi então filtrado e lavado com água destilada repetidas vezes, para retirada do excesso de surfactante, com álcool etílico absoluto e álcool isopropílico para eliminação de água residual. O pó foi colocado para secagem em estufa a 70 °C por 24 h, pulverizado em almofariz de ágata e calcinado a 600 °C com 2 horas de patamar. Após a etapa de calcinação o material foi compactado e sinterizado a 1300 °C por 5 h. Os materiais obtidos por este métodos serão denominados CS-S.

A figura 9 mostra o fluxograma com as etapas de síntese da céria-samária pelo método da precipitação homogênea utilizando surfactante como reagente.

Figura 9: Etapas do processo de obtenção da céria-samária pelo método da precipitação homogênea utilizando surfactante como reagente.

3.1.4.- Precipitação homogênea modificada

Para a obtenção de nanopartículas de céria-samária pelo método da precipitação homogênea, foram empregados três álcoois de elevada solubilidade em água: álcool etílico absoluto (Synth), álcool isopropílico (Synth) e álcool terc-butílico (Synth). Os demais reagentes utilizados foram: nitrato de cério hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,99%, Aldrich), nitrato de samário

hexahidratado ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Strem Chemicals) e hexametilenotetramina (HMT, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 99%, Alfa Aesar). As concentrações das soluções estoque de Ce^{3+} e Sm^{3+} foram determinadas por titulação complexométrica, utilizando ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) como complexante, tampão de ácido acético/acetato de sódio para controle do pH e xilenol como indicador.

À uma solução 0,04 M de cátions na razão molar $\text{Sm}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ de $\frac{1}{4}$, com 50% em volume de álcool (50% v/v), foi adicionada uma solução 0,5 M de HMT, gota a gota, sob agitação. A solução resultante (transparente) foi mantida sob agitação por 12 horas sendo transferida para um balão de fundo redondo contendo sistema de refluxo e aquecida até 85°C (banho-maria), em um período de uma hora, com mais uma hora de patamar. Com o término do aquecimento a dispersão coloidal resultante foi filtrada e lavada uma única vez com álcool etílico absoluto. O precipitado resultante foi seco em estufa a 70°C por 24 h, pulverizado em almofariz de ágata, calcinado em diferentes temperaturas e conformado por prensagem uniaxial, com obtenção de corpos de prova cilíndricos para posterior etapa de sinterização.

A figura 10 mostra as etapas de obtenção da céria-samária pelo método da precipitação homogênea, em diferentes álcoois.

Figura 10: Fluxograma com as etapas de obtenção de pós de céria-samária pelo método da precipitação homogênea em diferentes solventes.

Foi também realizada a síntese utilizando apenas água deionizada como solvente e empregando o mesmo procedimento descrito acima.

3.2 - Técnicas de caracterização

A determinação das concentrações do aditivo Sm^{3+} foi realizada em amostras sinterizadas por Espectrometria de raios-X com Emissão de Energia Dispersiva, EDS (Oxford INCA Energy 300).

O estudo do comportamento térmico do material precipitado foi realizado por análise termogravimétrica (TG) em uma termobalança modelo TGA-50 marca Shimadzu do Instituto de Química da USP, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, e sob fluxo de ar de 50 mL/min . Foi realizada também análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) a partir da célula DSC-50 (Mettler TA 4000 System), com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e fluxo de N_2 de 50 mL/min . Algumas análises foram feitas utilizando o analisador simultâneo TG/DTA (Netzsch, STA409) com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético.

A análise das fases cristalinas foi feita por difração de raios X utilizando um difratômetro Bruker-AXS modelo D8 Advance, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ e filtro de Ni. A faixa angular, passo e tempo de contagem para $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,20}$ foram $20^{\circ} - 80^{\circ}$; $0,05^{\circ}$ e 5 s , respectivamente.

Para a determinação do tamanho médio de cristalito foram feitas medidas de difração de raios X em modo “step scan” na faixa angular relativa ao pico de difração de maior intensidade. Os cálculos do tamanho médio de cristalito foram feitos segundo a equação de Scherrer⁸⁸ adotando-se o silício como padrão.

Análise da distribuição do tamanho de partículas foi realizada por espalhamento de raios X a baixos ângulos utilizando radiação síncrotron (linha SAXS – D11A do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) com monocromador de Si ($6\text{--}12\text{ keV}$, $1\text{--}2\text{ \AA}$)⁸⁹. Os resultados foram analisados utilizando o programa Gnome⁹⁰.

O estudo da atividade fotoluminescente (PL) através do espectro de emissão foi realizado por meio de um espectrofluorímetro (SPEX-Fluorolog 2) do

Instituto de Química da USP, com lâmpada de Xenônio (450 W) como fonte de excitação, na faixa de 250 a 450 nm.

Para investigação da superfície das partículas e avaliação dos estados de oxidação das espécies químicas, foi utilizada a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Medidas de XPS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron ⁹¹ (linha SXS). Foi utilizado monocromador de duplo cristal de InSb (111) e $\lambda=1840$ eV. Um analisador de elétrons phi 150" com fenda de entrada de 4 mm e um channeltron foi utilizado como detector. A calibração foi feita utilizando a energia de ligação do elétron do nível $4f_{7/2}$ (83,9 eV) como padrão.

Espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro Renishaw Raman Microscope System 3000 acoplado a um microscópio Olympus BH-2 e a um detector CCD (Wright, 600X400 pixels) resfriado por Peltier do Instituto de Química da USP. Foi utilizada radiação excitante em 632,8 nm de um laser de 25 mW de He-Ne (Spectra Physics, modelo 127). Os espectros foram obtidos na faixa de 200 a 800 cm^{-1} , para o material na forma de pó e sinterizado.

A área de superfície específica do pó calcinado foi estimada por adsorção gasosa de N_2 , pelo método de BET, após secagem a 300 °C, utilizando o equipamento Micromeritics ASAP 2010.

A morfologia dos pós foi observada por microscopia eletrônica de varredura (SEM), utilizando um microscópio Philips modelo XL 30. Para a deposição dos pós, inicialmente o material foi disperso em álcool isopropílico utilizando ultra-som e em seguida a suspensão foi gotejada sobre o porta-amostras. Após secagem do álcool foi aplicado um recobrimento de ouro por "sputtering".

Análises morfológicas e de determinação do tamanho médio de partículas das amostras na forma de pó foram obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (microscópio Philips CM200) com voltagem de aceleração de 160 kV e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM-JEM 3010 URP) com voltagem de 300 kV.

Análise da densificação das amostras sinterizadas foi realizada por medida da densidade hidrostática utilizando o princípio de Arquimedes, em uma balança analítica Mettler modelo AG 245.

A retração linear dos compactos foi avaliada em dilatômetro (Setaram modelo Labsys) do CCCH/IPEN, com taxa de aquecimento igual a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura de $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, e em atmosferas estáticas de N_2 e O_2 .

Análises microestruturais da superfície de fratura das amostras sinterizadas e determinação do tamanho médio de grãos foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Philips modelo XL30 e LEO 1550VP Fiel Emission), com detectores tipo in-lens e elétrons secundários (SE2), na faixa de voltagem de 2 kV a 10 kV.

Medidas da condutividade elétrica dos corpos de prova sinterizados foram feitas por espectroscopia de impedância, utilizando duas pontas de prova, na faixa de temperatura de $100 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de ar. Termopar tipo K foi colocado próximo à amostra para minimizar o erro na temperatura de medida. As faces das amostras foram recobertas com pasta de prata e submetidas a tratamento térmico ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$) para eliminação do solvente e fixação dos eletrodos. A faixa de frequência utilizada no analisador de impedância (HP 4192A) foi de $5\text{ Hz} - 13\text{ MHz}$, com amplitude de sinal *ac* de 100 mV.

As medidas de condutividade elétrica foram feitas na faixa de temperatura de $150 - 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de ar e em diferentes pressões parciais de oxigênio no Departamento de Ciência dos Materiais do Instituto de Tecnologia da Califórnia – Caltech- USA. Termopar tipo K foi colocado próximo à amostra para minimizar o erro na temperatura de medida. As faces das amostras foram recobertas com pasta de platina (Platinum Ink 6082 Engelhard) ou prata e submetidas a tratamento térmico ($\text{Pt} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{Ag} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) para eliminação do solvente e fixação dos eletrodos. Fios de ouro suportados em uma rede de prata foram fixados em ambas as faces para serem utilizados como coletores de corrente. A faixa de frequência utilizada no analisador de impedância (Solartron 1260) foi de $0,01\text{ Hz} - 10\text{ MHz}$, com amplitude de sinal *ac* de 100 mV. As pressões parciais de O_2 de 0,21 atm e 10^{-5} atm foram obtidas a partir de

misturas entre O₂ e Ar. Menores pressões parciais de O₂ foram conseguidas usando misturas de Ar, H₂ e H₂O, assumindo o equilíbrio termodinâmico dado pela equação 16:

A análise dos diagramas de impedância foi feita utilizando aplicativo apropriado. Não foi feita correção para a porosidade das amostras, apesar da maior parte destas possuir densidade aparente sinterizada superior a 92% da densidade teórica. O valor de 7,134 g/cm³ foi considerado como referência para a densidade teórica da composição Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}⁴⁹.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Para a aprendizagem da técnica da precipitação homogênea, inicialmente foi escolhido o óxido de índio (In_2O_3) por se tratar de um semicondutor tipo *n* amplamente utilizado como sensor de gases (NO , NO_2 , O_3 , Cl_2)⁹²⁻⁹⁴. O grande interesse na síntese de nanopartículas de In_2O_3 deve-se à melhoria das propriedades sensoras deste material. A descrição do procedimento experimental e também os resultados obtidos são apresentados no anexo 1.

O controle na etapa de precipitação, que é uma característica singular deste método de síntese, permitiu obter nanopartículas (com tamanho predominante de 8 nm) de In_2O_3 com elevada homogeneidade em forma e distribuição de tamanho estreita. Assim, estes primeiros resultados mostraram que a técnica escolhida é bastante promissora para a obtenção de outros materiais cerâmicos, tais como a céria-samária, com propriedades otimizadas. Desta forma, os resultados obtidos na síntese e posterior caracterização deste material serão apresentados e discutidos a seguir.

4.1 – Precipitação homogênea em meio aquoso

Com a adição gota a gota de solução de hexametilenotetramina ($\text{pH}=8,6$), o pH da solução de cátions (inicialmente de 5,27) aumentou gradualmente, até se estabilizar em 7,6. Posteriormente observou-se o início da etapa de precipitação e a solução transparente adquiriu uma coloração esbranquiçada, devido à formação de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ e $\text{Sm}(\text{OH})_3$. Além do pH de precipitação do meio ser levemente básico - favorecendo a oxidação de Ce^{3+} para Ce^{4+} - a HMT atua também como agente oxidante, levando neste caso à precipitação do cério na forma de óxido de cério IV hidratado. A conseqüente alteração na cor da dispersão coloidal de branco para rosa é uma confirmação visual deste processo de oxidação (figura 11). O pH da solução que após a adição da hexametilenotetramina era de 7,6 diminuiu para 7,0. Este fato é explicado pela

formação dos complexos de Ce^{4+} com H_2O e/ou íons OH^- e conseqüente liberação de H_3O^+ em solução, como visto anteriormente na equação 15.

Figura 11: Imagens dos diferentes estágios de precipitação.

Após a etapa de filtração o pó apresentou uma coloração rósea e quando em contato com o ar tornou-se gradativamente violeta. A figura 12 mostra a variação do pH com adição de HMT durante o processo de precipitação.

Figura 12: Variação do pH do meio reacional com adição de HMT durante a etapa de precipitação.

4.2 – Influência do tratamento hidrotermal

Devido ao baixo rendimento (8%) obtido à temperatura ambiente, decidiu-se, após adição de HMT, submeter a solução a um tratamento hidrotermal para verificar a influência da temperatura e pressão endógena no rendimento do processo. Neste experimento foi analisado o efeito destas variáveis no tamanho médio de cristalito. A figura 13 mostra a influência da temperatura no rendimento do processo de obtenção de pós de céria-samária, para diferentes tempos de patamar.

Figura 13: Influência da temperatura e do tempo de envelhecimento no rendimento do processo.

Como esperado, as variáveis tempo e temperatura promoveram um aumento na quantidade dos pós produzidos. Como pode ser observado, no envelhecimento a 150 °C o rendimento é de aproximadamente 100%, para tempos de patamar de 2,5 h e 4,0 h. Entretanto, para um tempo de 1,0 h, mesmo na temperatura de 180 °C o rendimento obtido é comparativamente baixo (70%).

O estudo da influência da temperatura e do tempo de tratamento hidrotermal no tamanho de cristalito (determinado a partir do método de Scherrer) das amostras calcinadas a 400 °C por 2 h pode ser observado na figura 14. O tamanho de cristalito aumentou tanto com a temperatura quanto com o tempo de tratamento hidrotermal, como esperado. De forma geral, para as condições utilizadas, o tamanho médio de cristalito variou de 5,5 a 10 nm.

Figura 14: Dependência do tamanho de cristalito com a variação da temperatura e do tempo de envelhecimento, para amostras calcinadas a 400 °C/2 h.

Pelos resultados apresentados, o método de síntese hidrotérmico estudado permitiu obter um alto rendimento e também partículas de tamanho nanométrico. A etapa seguinte consistiu em verificar a sinterabilidade de amostras preparadas com esses pós por meio da densidade relativa e da área de superfície específica, além da observação em microscópio eletrônico de varredura da morfologia das partículas/aglomerados. A amostra preparada por tratamento hidrotermal a 120 °C por 4 h apresentou uma baixa sinterabilidade, com densidade relativa (D_R) de 74% após sinterização a 1300 °C por 5 h. A área de superfície específica obtida para este material foi de 27 m²/g. Já o material produzido pelo método da precipitação homogênea em meio aquoso à temperatura ambiente (CS-Aq) apresentou D_R = 93%, nas mesmas condições de sinterização. A explicação para esta diferença significativa pode ser fundamentada nas micrografias mostradas na figura 15. As imagens a (CS-Aq) e b (CS-H) mostram as morfologias dos pós obtidos sem e com tratamento hidrotermal, respectivamente. Observa-se na figura 15a que as partículas estão aglomeradas e apresentam tamanho muito reduzido. Apesar da dificuldade em obter uma maior resolução para esta imagem, os aglomerados de partículas

obtidos são aparentemente homogêneos tanto na forma quanto no tamanho. Este controle na etapa de formação e crescimento permitiu a obtenção de partículas com características morfológicas que levaram a uma maior reatividade do pó produzido. Por outro lado, a figura 15b mostra que as condições hidrotermais promoveram um crescimento acentuado dos aglomerados. Também é possível observar que estes apresentam baixa porosidade e aparentemente são densos, fatores estes que contribuem para a baixa sinterabilidade do material.

Figura 15: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de a) CS-Aq e b) CS-H(120 °C, 2,5 h), não calcinados e secos a 70 °C.

4.3 – Influência da adição de surfactante

Devido à baixa sinterabilidade dos pós de céria-samária produzidos a partir da precipitação homogênea em condições hidrotermais, optou-se por adicionar um surfactante catiônico à solução contendo cátions e HMT. Como mencionado anteriormente, a adição do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) tem como finalidade aumentar a área de superfície específica do pó, pela interação com as partículas do óxido precipitado. Após filtração e calcinação a 600 °C, a área superficial obtida devido o emprego desta variante no processo

de síntese foi de $88 \text{ m}^2/\text{g}$. Como esperado, o CTAB aumentou o valor de área de superfície e os aglomerados produzidos apresentaram tamanho significativamente menor, mas com formatos bastante irregulares. Estas características morfológicas podem ser claramente visualizadas na figura 16, que mostra a imagem do pó obtido por microscopia eletrônica de varredura. Apesar da irregularidade no formato das partículas, a densidade relativa obtida para este material foi de 90%, após sinterização a $1300^\circ\text{C}/5 \text{ h}$. Este valor é bastante superior ao da amostra preparada após tratamento hidrotermal, mas ainda é insuficiente para a aplicação pretendida (densidade relativa mínima = 92%).

Figura 16: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do pó de céria-samária obtido na presença de surfactante (CS-S).

Estes primeiros resultados mostraram que as características (tamanho, forma e estado de aglomeração) dos aglomerados de partículas obtidos apresentaram grande influência na sinterabilidade do pó cerâmico de céria-samária. Devido ao baixo rendimento obtido por este método e com o objetivo de diminuir a temperatura de sinterização, optou-se por estudar a influência de outras variáveis de processo, como diferentes solventes a base de álcool.

4.4 – Precipitação homogênea modificada

4.4.1 – *Influência do solvente*

Como discutido anteriormente, as elevadas forças de atração entre grupos OH/H₂O adsorvidos na superfície de partículas adjacentes de óxido de cério, facilita a aglomeração entre as partículas após a etapa de calcinação, diminuindo, assim, a reatividade das mesmas. Dessa forma, optou-se por utilizar uma mistura de solventes contendo água e álcool (etanol, isopropanol e terc-butanol) na razão de 50% v/v, como mencionado no capítulo anterior. Os resultados deste procedimento e as respectivas discussões serão apresentados a seguir.

Uma primeira diferença observada neste processo foi que o tempo de filtração do precipitado obtido em solventes contendo água e álcool foi, em média, 10 vezes menor quando comparado com o precipitado obtido em meio aquoso somente. Devido à maior tensão superficial da água, em relação ao álcool, a sua escoabilidade através dos microporos da membrana filtrante é menor. No caso das misturas contendo diferentes álcoois, não foi observada diferença significativa no tempo de escoamento do líquido filtrante.

Nas condições experimentais usadas neste método de síntese, os rendimentos das etapas de precipitação da céria-samária em diferentes solventes foram: 20% (água), 50% (etanol/água), 30% (isopropanol/água) e 30% (t-butanol/água).

É importante ressaltar que o óxido de cério sem aditivos foi sintetizado pelo mesmo método e sob as mesmas condições especificadas para a céria-samária. Os resultados serão discutidos em conjunto. Com isto, verificou-se que a precipitação homogênea da céria-samária apresentava características diferentes daquela da céria isoladamente. Levando em conta a inexistência de trabalhos publicados sobre a samária sintetizada por este método, procedeu-se ao estudo da síntese da samária e os respectivos resultados estão no anexo 2.

Análises semiquantitativas das soluções sólidas sinterizadas obtidas por EDS comprovaram que os íons Ce^{3+} e Sm^{3+} apresentaram taxas de hidrólise diferentes, nas condições experimentais adotadas neste trabalho. Dessa forma, foi realizado um estudo para saber a quantidade de samário a ser adicionado para obtenção de 20% at. de Sm^{3+} em solução sólida.

O estudo da quantidade de samário presente em solução sólida em função da fração molar ($\text{Sm}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$) adicionada na reação (solvente = água/isopropanol) pode ser visualizado na figura 17.

Figura 17: Variação da porcentagem atômica de Sm^{3+} obtida em solução sólida por medidas de EDS em função da fração molar $\text{Sm}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ adicionada na reação (solvente = água/isopropanol).

Observa-se uma relação linear entre a quantidade de Sm^{3+} adicionada e a porcentagem obtida na solução sólida resultante. Para a concentração desejada de 20% at., a fração molar adicionada na reação deveria ser de 0,25. Porém, o valor experimental de 0,09 indica que a precipitação dos cátions não foi quantitativa. Para os experimentos seguintes foi utilizada a relação de cátions obtida pelo gráfico acima.

A figura 18 mostra as curvas termogravimétrica e de calorimetria exploratória diferencial, do precipitado obtido em água/isopropanol. Três etapas de perda de massa podem ser identificadas na curva TG, estando relacionadas com a eliminação de água. Uma pequena perda de massa de 1,4% é detectada no intervalo de 25 °C a 150 °C, devido à eliminação de solvente residual. A perda de massa de 3,1% na faixa de temperatura de 150 °C até 470 °C está relacionada, em grande parte, à perda de moléculas de água de hidratação, além da eliminação de matéria orgânica residual (HMT e isopropanol). Para temperaturas superiores a 470 °C a perda de massa é desprezível, indicando o fim da etapa de decomposição térmica. Esta temperatura é consideravelmente menor que 800 °C, reportada na literatura na decomposição da céria-samária obtida em meio aquoso somente³⁰.

Figura 18: Curvas de análise termogravimétrica (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC, N₂) da amostra de Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}, do precipitado seco a 70 °C/24 h.

A redução da temperatura para completa decomposição térmica está provavelmente relacionada com a interação de moléculas de álcool com grupos O-H ou H-OH na superfície das partículas do precipitado, como esquematizado

Figura 20: Difratomogramas de raios X dos precipitados de céria-samária obtidos em diferentes solventes

Tabela 4: Valores de área de superfície específica (S), diâmetro esférico equivalente (d_{BET}) e tamanho médio de cristalitos (D).

Amostra	S (m^2/g)	d_{BET} (nm) ¹	D (nm) ²
CS-ETOH	44	19	7,6
CS-i-PrOH	40	21	7,9
CS-t-BuOH	37	23	8,0
CS-H ₂ O	-----	-----	9,2

¹ = amostras calcinadas a 450 °C. ² = amostras não calcinadas, secas a 70 °C. CS-H₂O = amostra sintetizada em meio aquoso a 85 °C.

Os valores de área de superfície específica apresentados na tabela 4 pressupõem uma elevada aglomeração. Na síntese de suspensões coloidais de partículas com tamanho muito reduzido (< 10 nm) sem a presença de dispersantes tais como surfactantes, polímeros ou mesmo grupos carregados na

superfície das partículas (H^+ , OH^-), torna-se praticamente inevitável o fenômeno de aglomeração devido às forças coulombianas de atração.

Os valores de diâmetro esférico equivalente (d_{BET}) foram estimados pela equação $d_{BET} (nm) = 6/d_{th} \cdot S$, (S = área de superfície específica determinada por adsorção gasosa em m^2/g , d_{th} = densidade teórica da amostra, em g/cm^3), e o diâmetro médio de cristalito (D) foi obtido a partir da equação de Scherrer. O tamanho médio de cristalito das diferentes amostras revela que, independentemente do tipo de solvente empregado, os pós resultantes são constituídos por partículas primárias relativamente pequenas. Após a calcinação a $450\text{ }^\circ\text{C}$, os valores de diâmetro esférico equivalente mostram que esta característica foi preservada, ou seja, não há variação significativa nos valores obtidos em materiais preparados em diferentes solventes.

Como resultado da interação dos diferentes álcoois na superfície do óxido de cério, seria esperado um menor grau de aglomeração entre as partículas devido à diminuição das forças de atração de curto alcance. A figura 21 mostra as micrografias dos pós de céria-samária obtidos em diferentes solventes e calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.

É observado que todos os aglomerados de partículas apresentam formato esférico e a aglomeração do pó é mais evidente quando a água é utilizada como solvente. Essa morfologia é bastante diferente daquela dos pós preparados utilizando CTAB como surfactante (figura 16) ou após tratamento hidrotermal (figura 15b).

É importante ressaltar que a resistência mecânica dos aglomerados não foi avaliada, e as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura fornecem apenas uma estimativa da forma e do tamanho dos aglomerados.

Figura 21: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos pós de céria-samária obtidos em água (a), etanol/água (b), isopropanol/água (c) e t-butanol/água (d), calcinados a 700 °C.

A figura 22 mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão das partículas de céria-samária sintetizadas a partir do método da precipitação homogênea em solvente misto (água/etanol). Como observado, o tamanho muito reduzido das partículas promoveu uma elevada aglomeração, como esperado.

Imagens obtidas em modo de alta resolução do pó seco, não-calcinado, são mostradas na figura 23 (mesma região, mas com aumentos distintos). Essas imagens correspondem ao precipitado de CS-ETOH seco a 70 °C por 24 h e sem qualquer tratamento térmico posterior. As micrografias evidenciam claramente a presença de planos cristalinos orientados, comprovando os resultados anteriores, de difração de raios X, de que o óxido de cério, por esta técnica de síntese, precipita já na sua forma cristalina.

Figura 22: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão da amostra de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (CS-ETOH) calcinada a 450 °C.

Figura 23: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução do precipitado de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (CS-ETOH) não calcinado.

Diferentemente da figura 22, nestas duas imagens de alta resolução é possível a visualização de cristalitos uniformes com formato hexagonal e com uma distribuição de tamanho aparentemente estreita, variando de 4 a 6 nm.

Nesta técnica de síntese, o agente precipitante (OH^-) sendo formado *in situ*, minimiza o surgimento de gradientes de concentração, pois tanto a formação dos núcleos quanto o posterior crescimento dos cristalitos ocorrem por toda extensão do meio reacional. Neste caso, a taxa de difusão das espécies “monômeras” responsáveis pela formação dos primeiros núcleos e posterior crescimento das partículas é praticamente a mesma em todo o volume. Isto faz com que seja esperado que, na ausência de agentes externos como pressão e temperatura, as partículas apresentem uma distribuição estreita de tamanho.

A espectroscopia Raman foi utilizada para complementar a caracterização estrutural das diversas amostras produzidas. A estrutura cúbica tipo fluorita do óxido de cério possui seis tipos de fônons ópticos, aos quais três frequências (272 , 465 e 595 cm^{-1}) são atribuídas a um modo TO duplamente degenerado, a um modo ativo triplamente degenerado e ao modo LO não degenerado, respectivamente ⁹⁵. Em geral o CeO_2 apresenta um modo ativo de frequência 465 cm^{-1} atribuído à simetria F_{2g} , considerado como um modo de respiro simétrico dos átomos de oxigênio ao redor dos cátions Ce^{4+} . Esse modo ativo pode ser facilmente detectado por medidas de espectroscopia Raman, sendo identificado na figura 24 pela banda de maior intensidade. Observa-se que com aumento da temperatura de calcinação há um deslocamento da banda para regiões de mais alta frequência ($462,7 - 468,3\text{ cm}^{-1}$). Também pode ser visualizado um aumento da simetria e um estreitamento da largura das bandas, provavelmente relacionado com aumento do tamanho médio de cristalito. Esta relação foi reportada na literatura nos anos de 1991 e 1993 ^{95, 96} e esses resultados mostraram que existe um comportamento linear da largura à meia altura da banda Raman com o inverso do diâmetro médio de cristalito do CeO_2 .

Figura 24: Espectros Raman da amostra de cérta pura (sem aditivos) não calcinada e calcinada em diferentes temperaturas (500, 700, 900, 1100 °C).

Weber⁹⁵ propôs a equação: $\Gamma \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 5 + 518/d \text{ (Å)}$, onde Γ é a largura à meia-altura da banda Raman e d é o tamanho de partícula. Kosacki⁹⁷ demonstrou um efeito similar em filmes finos de CeO_2 depositados sobre substratos de safira e sugeriu a seguinte equação: $\Gamma \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 10 + 124,7/d \text{ (nm)}$. Um cálculo aproximado utilizando essas equações resulta em valores médios de tamanho de partículas de ~ 2 e ~ 5 nm, para as amostras calcinadas a 700 °C, respectivamente para as equações de Weber e Kosacki. Esses valores são bem inferiores aos estimados por microscopia eletrônica de transmissão (~ 8 nm) sugerindo que a variação em Γ deve ser interpretada como representando um parâmetro responsável por mudanças no modo vibracional Raman, mas não especificamente o tamanho de partículas ou grãos. Em princípio, Γ representa um comprimento coerente que pode corresponder ao tamanho dos grãos, ou ao tamanho de domínio de cátions em fases incomensuráveis, ou ao espaçamento entre defeitos ou impurezas, ou a diversos outros parâmetros⁹⁸. Uma característica comum nesses e neste trabalho é o estreitamento da banda

Raman com o aumento da temperatura de calcinação, como mostrado na figura 25. A variação linear de Γ com a temperatura de calcinação em amostras policristalinas é similar ao de filmes.

Figura 25: Variação da largura à meia-altura (Γ) da banda Raman do CeO_2 com a temperatura de calcinação.

A presença de íons Sm^{3+} na estrutura do óxido de cério promove alterações no espectro Raman, como mostrado na figura 26. Em adição ao modo F_{2g} , duas bandas de baixa intensidade são detectadas na faixa de números de onda de 510 a 630 cm^{-1} , estando relacionadas com as vacâncias de oxigênio que são formadas para compensação de cargas. Quanto maior o teor do substituinte trivalente, maior a contribuição dos modos vibracionais relacionados com tais defeitos. Este efeito pode ser observado pelo aumento da intensidade das bandas Raman com aumento do conteúdo de samário de 0% para 30% at.

Figura 26: Espectros Raman do precipitado não calcinado ($\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$, $0 \leq x \leq 30\%$), obtido em isopropanol/água.

É importante destacar, neste caso, que a presença de vacâncias de oxigênio na amostra não calcinada mostra que a solução sólida foi formada, no mínimo parcialmente, durante a etapa de precipitação.

A figura 27 mostra os espectros Raman do precipitado precursor da solução sólida $\text{Ce}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{O}_{1,85}$ antes e após calcinação a várias temperaturas. Podem ser observados modos vibracionais de segunda ordem na região espectral de menores números de onda. Aumentando a temperatura de calcinação há um aumento na intensidade da banda com amplitude máxima em 257 cm^{-1} , e uma larga banda de baixa intensidade entre 300 e 400 cm^{-1} é detectada a 900°C . Estes modos vibracionais de segunda ordem foram reportados na literatura por Torrens⁹⁹ no estudo das propriedades físicas de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$.

Figura 27: Espectros Raman do precipitado ($\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{O}_{1.85}$) obtido em isopropanol/água, não calcinado e calcinado em diferentes temperaturas.

Após estes primeiros estudos sobre as propriedades físicas da céria-samária, foi avaliada a influência dos diferentes solventes na densificação do material. Como dito anteriormente, um dos principais objetivos deste trabalho é desenvolver um método de síntese que permita obter nanopartículas reativas, levando a uma diminuição na temperatura de sinterização para valores relativamente baixos ($< 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$). A densidade relativa dos compactos de $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.8}$ em função da temperatura de sinterização é mostrada na figura 28. Os corpos de prova obtidos a partir de pós precipitados em etanol/água e isopropanol/água apresentaram valores de $D_R > 92\%$ em temperaturas de sinterização relativamente baixas ($1150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Já os compactos preparados a partir do pó obtido em meio aquoso não apresentou, mesmo a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, uma densidade relativa mínima para que possa ser utilizado como eletrólito sólido. De forma geral, os resultados mostram que, independente do tipo de solvente empregado na síntese, o método da precipitação homogênea permitiu obter corpos cerâmicos com densidade relativa bem superior ao material preparado pelo método convencional de mistura de óxidos. Na temperatura de $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por

exemplo, a D_R da amostra obtida por este método foi de 66%, enquanto que o material obtido em etanol/água apresentou uma $D_R = 99\%$.

Figura 28: Dependência da densidade relativa com a temperatura de sinterização da solução sólida $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$, preparada pelo método da precipitação homogênea em diferentes solventes e por mistura de óxidos.

O efeito do tipo de solvente envolvendo misturas de água/álcool no tamanho das partículas de óxido de cério, produzido a partir da co-precipitação dos cátions com NH_4OH , foi reportado por Chen e Chang¹⁰⁰. Neste trabalho da literatura, a alteração do tamanho médio das partículas foi explicada com base na variação da constante dielétrica do meio reacional. Contudo, os resultados de tamanho médio de cristalito e de área de superfície específica aqui apresentados têm um comportamento distinto. Sendo assim, um efeito adicional deve predominar neste caso.

O aumento da densificação dos compactos a verde deve-se provavelmente à interação entre as moléculas do álcool e grupos OH/H_2O na superfície das partículas do óxido. A força de ligação será mais forte quanto maior for a constante dielétrica do álcool. A uma dada temperatura, esta constante varia da seguinte forma: etanol>isopropanol>t-butanol. A presença de

moléculas de água ou grupos OH aumenta a energia livre de superfície das partículas, levando à formação de ligações sólidas após etapa de calcinação, no sentido de diminuir esta energia superficial. As moléculas de álcool atuam, neste caso, reduzindo esta energia associada às moléculas de água adsorvidas, diminuindo o estado de aglomeração das partículas após etapa de calcinação, aumentando, assim, a sinterabilidade do material.

Esta diferença no comportamento de densificação dos pós obtidos em meio aquoso e usando mistura de solventes pode ser melhor compreendida levando em conta a aglomeração das partículas. O estado de aglomeração tem sido uma das principais preocupações em pós cerâmicos sintetizados por reações em fase líquida. Sabe-se que a chamada aglomeração não controlada, que ocorre como consequência das forças de adesão que atuam na superfície das partículas pode dar origem a aglomerados fortes ou fracos ¹⁰¹. Os aglomerados fortes (que não são quebrados durante etapa de compactação) em pós cerâmicos levam a uma densificação incompleta e influenciam na taxa de crescimento dos grãos. A formação de aglomerados é observada ocorrer durante a síntese dos pós e durante a etapa de calcinação. Em geral, a lavagem do precipitado em meio alcoólico é feita para prevenir a formação de ligações sólidas entre as partículas ¹⁰². Os resultados apresentados até agora mostram que este procedimento não é muito eficiente para pós cerâmicos à base de óxido de cério. O uso da mistura álcool/água como solvente é mais efetivo neste caso.

A densificação de pós cerâmicos à base de CeO_2 processados a partir do método convencional geralmente é limitada. Como mostrado na figura 28, a densidade relativa aumenta linearmente até 1550 °C e então diminui para maiores temperaturas. Esta diminuição na densidade aparente pode ser atribuída ao processo de redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} , o qual é sabido ocorrer em altas temperaturas ¹⁰³.

Estudos adicionais sobre as propriedades físicas do eletrólito sólido $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ obtido a partir do método da precipitação homogênea utilizando-se uma mistura de solventes isopropanol/água não serão apresentados, uma vez que a maior parte do estudo subsequente foi realizado com amostras

preparadas em meio etanol/água. Contudo, esses resultados iniciais foram reportados na referência 104.

4. 4. 2 – Caracterização da $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ preparada em mistura água/etanol

Baseando-se nestes primeiros estudos sobre a sinterabilidade dos pós cerâmicos obtidos por precipitação em diferentes solventes, foi possível decidir sobre a metodologia mais adequada para a preparação das nanopartículas de céria-samária. Devido à maior reatividade das partículas produzidas usando a mistura etanol/água e ao maior rendimento obtido, optou-se por utilizar este tipo de solvente para a produção de pós de $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$.

É importante lembrar que no estudo anterior do comportamento de sinterização dos pós de céria-samária, os precipitados precursores foram obtidos em misturas de solventes entre álcool e água, numa relação de 50% v/v. Para uma melhor avaliação da influência do álcool etílico na sinterabilidade dos pós produzidos, uma concentração de álcool de 70% foi utilizada.

O aumento da porcentagem de álcool de 50% para 70% não promoveu alteração no valor de densidade relativa. Contudo, o rendimento do processo aumentou de 50% para 70%. Dessa forma, a porcentagem de álcool etílico escolhida para a síntese das nanopartículas de céria-samária foi de 70%, devido ao maior rendimento obtido. Os resultados apresentados a seguir serão referentes ao material obtido utilizando-se esta porcentagem de álcool na mistura de solventes.

O estado fundamental do CeO_2 é uma mistura das configurações multi-eletrônicas $4f^0$ e $4f^1 L$, onde L denota um buraco nos orbitais 2p do oxigênio. Os dupletos $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ são geralmente denominados u e v e se estendem no intervalo de 880 a 920 eV. Para o CeO_2 , os estados finais decorrentes da fotoemissão do nível 3d do Ce originam seis picos correspondentes aos três pares dos dupletos spin-órbita ($3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$), decorrentes das diferentes ocupações do estado final 4f do Ce fortemente hibridizados com os orbitais 2p do oxigênio. Os picos v e v'' são atribuídos aos estados anti-ligante e ligante,

respectivamente, da mistura das configurações eletrônicas $3d^9 4f^2(O 2p^4)$ e $3d^9 4f^1(O 2p^5)$ do Ce(IV) e v''' ao estado final $3d^9 4f^0(O 2p^6)$ do Ce(IV) ^{105, 106}. Portanto, o espectro final do CeO₂ é composto de seis picos fotoelétricos como mostrado na figura 29.

É observado que os espectros são dominados pelas transições eletrônicas referentes ao subnível $3d_{5/2}$, representado pelo pico com energia de ligação de 883 eV e também pelo subnível $3d_{3/2}$ com energia de 900 eV aproximadamente, sendo a diferença de energia de 17 eV. A energia de ligação do fotoelétron em relação ao nível de Fermi está inteiramente relacionada com o número total de elétrons de cada espécie química. A força de atração do núcleo pelo elétron das camadas mais internas é diminuída pela inserção de outros elétrons. Por exemplo, no processo de redução de Ce⁴⁺ para Ce³⁺, a carga efetiva sentida pelo elétron mais interno será menor, diminuindo, assim, a energia de ligação desse elétron. O estado químico do átomo (oxidação), porém, apresenta pouca influência na energia de ligação de elétrons mais próximos ao núcleo, havendo um deslocamento geralmente de 0 a 3 eV. Esta baixa diferença entre as energias de Ce⁴⁺ e Ce³⁺ pode ser observada pelas linhas tracejadas na figura 29, as quais se referem aos valores aproximados das energias de ligação de cada espécie química (6 para Ce⁴⁺ e 4 para Ce³⁺).

Por estas considerações, podemos observar na figura 29 a presença de bandas bem alargadas nas faixas de 905 – 894 eV e 894 – 876 eV, as quais estão relacionadas à presença do par Ce³⁺ e Ce⁴⁺. É sabido que Ce⁴⁺ pode ser parcialmente reduzido a Ce³⁺ durante experimentos de XPS ¹⁰⁷. Tem sido reportado que a redução acontece nos primeiros minutos de medida, e dessa forma, o processo de fotorredução é inevitável quando esta técnica é aplicada para avaliação do estado químico do óxido de cério. A partir dos resultados experimentais da figura 29, a porcentagem de Ce³⁺ estimada variou de 3,5 (amostra b, não calcinado) a 6,0% (amostra e, calcinado a 1100°C), indicando que as contribuições devem-se, em grande parte, ao Ce⁴⁺.

Figura 29: Espectros de XPS do nível 3d do Ce para: (a) CeO_2 comercial (Aldrich), (b) CS-ETOH não calcinado, (c) CS-ETOH calcinado a 500°C , (d) CS-ETOH calcinado a 700°C , e (e) CS-ETOH calcinado a 1100°C .

Na figura 30 são apresentados os espectros de fotoemissão do subnível O 1s referente aos oxigênios da rede. As linhas tracejadas referem-se às energias de ligação das espécies químicas indicadas: Sm^{3+} (531,1 eV), Ce^{4+} (528,3 eV) e Ce^{3+} (524,6 eV). As amostras em estudo foram: (a) CeO_2 comercial (Aldrich), (b) CS-ETOH não calcinado, (c) CS-ETOH calcinado a 500°C , (d) CS-ETOH calcinado a 700°C , (e) CS-ETOH calcinado a 1100°C , (f) Sm_2O_3 comercial (Aldrich).

Figura 30: Espectros de XPS do subnível O 1s de: (a) CeO₂ comercial (Aldrich), (b) CS-ETOH não calcinado, (c) CS-ETOH calcinado a 500 °C, (d) CS-ETOH calcinado a 700 °C, (e) CS-ETOH calcinado a 1100 °C, (f) Sm₂O₃ comercial (Aldrich).

Para as amostras de (a) até (e) são observadas largas bandas as quais estão associadas aos íons Ce⁴⁺. Nas amostras (a) e (b) é observado um alargamento da banda para maiores valores de energia de ligação. Esse fenômeno pode ser atribuído à presença de grupos hidroxila ou moléculas de H₂O adsorvidos na superfície do material, como mencionado em trabalhos anteriores^{106, 108}. Com o aumento da temperatura de calcinação é observado um estreitamento das bandas nessa região devido provavelmente à eliminação desses grupos. O alargamento das bandas nas amostras (b) até (e) para menores valores de energia de ligação e o aparecimento de bandas em 525,4 eV estão relacionadas possivelmente à presença de Ce³⁺. Na amostra (f) pode ser observada uma banda alargada na faixa de 534,7 a 526 eV, a qual está associada ao óxido de Sm(III) (Sm₂O₃).

A figura 31 mostra os espectros de XPS das amostras de óxido de samário comercial (a), CS-ETOH não calcinada (b) e calcinada nas seguintes temperaturas: 500 °C (c), 700 °C (d) e 1100 °C (e). Na amostra padrão de Sm_2O_3 (a) são observadas duas bandas de maior intensidade em 1110 eV e 1083 eV características do Sm^{3+} . Nenhuma variação no perfil das bandas é observada para as amostras de céria-samária (b-e), indicando que, contrário ao processo de redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} , o samário permanece estável no estado de oxidação 3+.

Figura 31: Espectros de XPS do nível 3d do Sm para (a) Sm_2O_3 comercial (Aldrich), (b) CS-ETOH não calcinado, (c) CS-ETOH calcinado a 500 °C, (d) CS-ETOH calcinado a 700 °C, e (e) CS-ETOH calcinado a 1100 °C.

Estes resultados de XPS, apesar de serem apenas qualitativos, serviram para mostrar que nas amostras sinterizadas há predominância do Ce^{4+} . O Sm^{3+} é termodinamicamente estável e não apresenta mudança de valência. Além

disso, é importante salientar que todas as amostras apresentam uma pequena fração de Ce^{3+} .

Na investigação da microestrutura de partículas em escala tanto micro quanto nanométrica, sempre é de grande importância o emprego de técnicas auxiliares que possam contribuir para uma investigação mais ampla a respeito das propriedades do material em estudo. Mesmo porque, muitas dessas propriedades estão fortemente associadas à forma, tamanho e atividade da superfície dessas partículas. Como afirmado anteriormente, várias técnicas têm sido empregadas para uma melhor análise das propriedades físicas das nanopartículas de céria-samária, dentre elas: difratometria de raios X, espectroscopia Raman, microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão. Serão, a seguir, apresentados alguns resultados de espalhamento de raios X a baixos ângulos, no intuito de avaliar a evolução da microestrutura das partículas em diferentes temperaturas de calcinação.

A intensidade dos raios X espalhados [$J(q)$] apresenta uma dependência exponencial com o vetor de espalhamento q , sendo que essa relação pode ser escrita segundo a equação 17:

$$J(q) = Cq^{-\alpha} \quad (17)$$

onde C é uma constante. O termo exponencial α pode ser estimado plotando-se $\log J(q)$ x $\log q$, e através do ajuste linear nas regiões de maiores e menores valores de q é possível associar o espalhamento a um fractal de massa (D_m) ou de superfície (D_s).

Na figura 32 podem ser observados os perfis das curvas de espalhamento para o precipitado de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e para as amostras calcinadas nas temperaturas de 300, 500 e 700 °C. Nas curvas podem ser visualizadas duas regiões com dimensões fractais distintas, uma em maiores valores de q relativa à superfície do material e outra em menores valores de q , cujas características fractais estão relacionadas com os aglomerados de partículas.

Figura 32: Curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos para céria-samária não calcinada (CS-ETOH) e calcinada nas temperaturas de 300, 500 e 700 °C.

De acordo com os parâmetros estruturais apresentados na tabela 5, o valor do coeficiente $D_m \leq 3,0$ nas regiões de baixo q indica uma natureza de fractal de massa de aglomerados. Além disso, a pequena variação de D_m de 2,87 a 3,04 sugere que a natureza fractal dos agregados continua quase inalterada com a temperatura de calcinação. Na região de alto q observa-se uma diferença significativa entre os valores dos expoentes encontrados para os fractais de superfície, variando de 2,62 para amostra não calcinada até 3,91 para a amostra calcinada a 700 °C. O aumento nos valores de D_s com a temperatura de calcinação sugere uma alteração significativa da rugosidade da superfície das partículas¹⁰⁹. Desta forma, a amostra calcinada a 700 °C, cujo valor do expoente é próximo de 4 apresentaria, neste caso, uma superfície mais lisa e homogênea que as outras amostras, que apresentam $D_s \ll 4,0$.

Tabela 5: Parâmetros estruturais do pó de CS-ETOH não calcinado e calcinado em diferentes temperaturas, determinados a partir de resultados de SAXS.

CS-ETOH	D_m	D_s
não calcinado	3,04	2,62
300 °C	2,84	2,54
500 °C	2,80	3,47
700 °C	2,87	3,91

A figura 33 mostra as curvas de espalhamento segundo modelo de Porod, para as amostras (a) precipitado, (b) calcinado 300 °C, (c) calcinado 500 °C, (d) calcinado 700 °C.

Figura 33: Curvas de espalhamento (Lei de Porod) para amostra de céria-samária: (a) precipitado seco a 70 °C, (b) calcinado a 300 °C, (c) 500 °C, e (d) 700 °C.

Nas amostras a, b e c observa-se um perfil semelhante entre as curvas de espalhamento, com a presença de um pico de baixa intensidade em menores

valores de q^2 . Nas amostras a e b nota-se um pequeno desvio negativo da Lei de Porod para valores de $q^2 > 0,1$ ao contrário da amostra calcinada a 500 °C que apresenta um pequeno desvio positivo. Já para a amostra calcinada a 700 °C não há desvio visual para maiores valores de q^2 . Essas variações são indício de um rearranjo estrutural durante a etapa de calcinação, principalmente para a temperatura de 700 °C, na qual ocorre o início do primeiro estágio de sinterização, como será mostrado a seguir, havendo um maior estado de aglomeração entre as partículas.

Estudos complementares de densificação dos compactos cerâmicos a verde são mostrados na figura 34. As curvas representam o comportamento da sinterização das amostras de céria-samária, obtidas a partir do método modificado da precipitação homogênea (amostra CS-ETOH). As amostras foram sinterizadas nas temperaturas de 1200, 1250 e 1300 °C, com tempos de patamar de 0,1; 1; 5; 10 e 15 horas.

Figura 34: Valores de densidade relativa da $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (CS-ETOH) sinterizada em diferentes temperaturas, em função do tempo de sinterização.

A partir de medidas de densidade relativa (D_R) do compacto de céria-samária mostrados acima (figura 34), é observada uma rápida densificação na

temperatura de sinterização de 1300 °C apresentando um valor superior a 95% para um tempo de patamar de apenas 0,1 h. Para essa temperatura é visto que tempos superiores a 1,0 h de patamar não contribuem para um aumento relevante no valor da densidade do material. Para a temperatura de 1250 °C é observado um máximo na densificação do compacto no tempo de 5,0 h. Apesar disso, observa-se que já com 1 h de patamar a amostra apresentou um valor de D_R igual a 95% havendo, para tempos mais longos, uma diminuição na taxa de eliminação da porosidade do material, prevalecendo, assim, a etapa de crescimento dos grãos. Quando a temperatura de sinterização é reduzida para 1200 °C, tempos maiores na temperatura de patamar passam a ser requeridos para uma maior densificação da amostra.

Para fins de comparação, e comprovando que a técnica de síntese empregada foi bastante eficaz para obtenção de nanopartículas reativas e com elevado poder de densificação, na figura 35 é apresentada a evolução da densidade relativa com a temperatura de sinterização para céria-samária preparada pelo método tradicional de mistura de óxidos, tendo como materiais precursores os óxidos de cério e samário (CeO_2 e Sm_2O_3).

Figura 35: Densidade relativa de $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ preparada por mistura de óxidos, em função do tempo de sinterização a 1550 °C ($t = 0,5; 1,0; 2,0; 5,0, 10$ e 14 h).

Pelos baixos valores de densidade relativa mostrados no eixo das ordenadas da figura 35, pode-se perceber claramente o quão significativas são as diferenças no comportamento de densificação entre os dois materiais. O valor máximo de densidade relativa, de apenas 89,5%, só foi alcançado após 10 h de patamar e na temperatura de 1550 °C, bem superior às temperaturas requeridas para sinterização da amostra sintetizada quimicamente. É evidenciado no gráfico que a etapa de eliminação de poros do material é predominante até 5 horas de sinterização, quando ocorre maior densificação. Para tempos de sinterização maiores (entre 5 e 14 h) é observada uma diminuição da taxa de densificação da amostra, com predomínio do processo de crescimento dos grãos. Elevados tempos de sinterização não apresentaram aumento significativo na densidade da céria-samária. Como discutido anteriormente, a exposição da amostra a longos tempos de patamar sob elevadas temperaturas pode levar a uma diminuição na densidade aparente devido à redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} .

A retração linear da amostra $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ em atmosfera de ar sintético é mostrada na figura 36.

Figura 36: Curva de retração linear da céria-samária (CS-ETOH) em atmosfera de ar sintético.

Anterior à compactação, o pó foi calcinado na temperatura de 700 °C. Após compactação uniaxial, a amostra apresentou densidade à verde de 3,86 g/cm³ ($D_R = 54\%$). A temperatura inicial de retração observada para essa amostra foi de 760 °C. Foi observada uma retração linear de 14,5% até a temperatura final de 1200 °C. Pelo perfil da curva acima e a partir da curva diferencial obtida pela derivada primeira da curva de retração linear mostrada no detalhe da figura 36, é observado que apenas um mecanismo de sinterização é predominante para o material obtido por este método de síntese, apresentando uma taxa máxima de retração na temperatura de aproximadamente 1000 °C. Após aquecimento até a temperatura de 1400 °C a densidade geométrica final da amostra foi de 7,10 g/cm³ ($D_R = 99\%$).

Resultados de área de superfície específica e de microscopia eletrônica de varredura, mostrados anteriormente, comprovaram que há um elevado estado de aglomeração entre as nanopartículas do pó, mas apesar disso, estes aglomerados apresentam uma força de coesão de muito fraca intensidade, o que contribuiu para a obtenção de corpos cerâmicos de elevada densidade relativa em baixas temperaturas de sinterização. É sabido ¹¹⁰ que o primeiro estágio do processo de sinterização é governado pela aproximação entre as partículas presentes na amostra, e que essa aproximação é ativada a uma dada temperatura. O tamanho nanométrico e elevado estado de aglomeração observado para as partículas de Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9} (CS-ETOH), tendem a originar muitos espaços vazios após a etapa de compactação. É esperado, então, que a energia necessária para promover a união entre as partículas aumente, promovendo um aumento também nas temperaturas dos outros estágios do processo de densificação.

Dessa forma, pós de céria-samária (CS-ETOH) calcinada a 700 °C foram compactados uniaxialmente. As amostras foram, em seguida, trituras em almofariz de ágata e novamente conformadas. A densidade à verde neste caso aumentou de 3,86 g/cm³ ($D_R = 54\%$) para 4,12 g/cm³ ($D_R = 58\%$). A figura 37 mostra a retração linear dos compactos em diferentes atmosferas (estáticas) de medida, ar sintético e nitrogênio (N₂).

Figura 37: Curvas de retração linear de amostras de céria-samária (CS-ETOH) em atmosferas de ar sintético e nitrogênio (N₂).

O perfil das curvas de retração linear das amostras compactada (figura 36) e re-compactada (figura 37, 58%) não é alterado, porém, o aumento na densidade à verde e conseqüente redução nos espaços vazios entre os aglomerados adjacentes promoveu uma redução de aproximadamente 50 °C na temperatura de sinterização.

Comparando os perfis de retração das amostras em diferentes atmosferas (figura 37) observa-se uma redução significativa na temperatura de sinterização para amostra submetida à atmosfera de N₂. A temperatura de início da retração linear foi de 710 °C e a temperatura final de 1070 °C, uma diferença nesta última de 100 °C quando comparada com a amostra analisada em ar (temperatura final = 1150 °C).

As diferenças observadas na retração linear em função da atmosfera estão relacionadas provavelmente com a redução da céria em atmosfera de N₂. A formação de Ce₂O₃ produz um aumento na concentração de elétrons e de vacâncias de oxigênio. Estas últimas podem auxiliar no aumento das taxas de transportes de massa e conseqüentemente na sinterização do material. Por

outro lado a formação de Ce^{3+} promove uma expansão no volume da célula unitária devido ao maior raio iônico do Ce^{3+} quando comparado ao Ce^{4+} . Essa expansão pode levar a um estresse na estrutura do material ocasionando a formação de trincas.

4.5 – Relação microestrutura-condutividade elétrica na $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ sinterizada

Uma das versatilidades da técnica de espectroscopia de impedância é permitir o estudo do eletrólito sólido pela correlação entre a condutividade elétrica medida e as variações microestruturais, após tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e tempos de patamar. No processo de obtenção de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ por reação de estado sólido, elevadas temperaturas são requeridas para formação da solução sólida. Os fenômenos de transporte de massa que ocorrem durante o processo de sinterização estão associados com a difusão das espécies químicas (em princípio: Ce^{4+} , Sm^{3+} e O^{2-}) presentes, sendo que a taxa de difusão é determinada pela espécie química mais lenta. A esse rearranjo estrutural está intimamente relacionada a formação de defeitos (vacâncias de O^{2-}) na rede, originados pela substituição de cátions Ce^{4+} por íons trivalentes de Sm^{3+} . Esses defeitos são os responsáveis pela elevada mobilidade dos íons O^{2-} no eletrólito sólido de céria-samária em temperaturas intermediárias (500 – 650 °C).

Um estudo da variação da condutividade intragranular com a temperatura de sinterização foi realizado em amostras preparadas por mistura de óxidos, e os resultados são apresentados na figura 38. A condutividade dos grãos aumenta continuamente com a temperatura de sinterização, e este resultado evidencia que o processo de formação de solução sólida na céria é lento, sendo necessárias altas temperaturas para que o processo seja completo. Este resultado explica também a dificuldade de obter uma alta densificação para este material, uma vez que o transporte de massa depende da concentração de vacâncias de oxigênio.

Figura 38: Gráficos de Arrhenius da condutividade intragranular da céria-samária preparada por mistura de óxidos, em função da temperatura de sinterização.

A figura 39 mostra os diagramas de impedância das amostras de céria-samária preparadas por mistura de óxidos (CS-mix) e sinterizadas a 1550 °C por diferentes tempos de patamar (0,5; 2,0; 5,0 e 10 h). Podem ser observados dois semicírculos, dos quais um na região de alta frequência (esquerda) está relacionado com a resistividade intragranular do material, e outro semicírculo na região de mais baixa frequência (direita), o qual está relacionado com o bloqueio aos portadores de carga na região intergranular. Com o aumento do tempo de sinterização ocorre uma significativa diminuição no diâmetro dos semicírculos de alta frequência. Esta diminuição da resistividade do grão evidencia um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio com o tempo de sinterização e, portanto, com a formação de solução sólida. Este resultado comprova que mesmo a altas temperaturas (1550 °C) são necessários tempos longos de patamar para que a solução sólida esteja completamente formada. Da mesma forma, mas sem a mesma magnitude, observa-se uma diminuição na resistividade intergranular com o aumento do tempo de sinterização de 0,5 h para 10 h. Em geral, o aumento no tempo de sinterização produz na

microestrutura da cerâmica um aumento no tamanho médio dos grãos. Isto significa que ocorre diminuição no número de contornos de grão por unidade de área (densidade de contornos de grão), diminuindo o fator de bloqueio aos portadores de carga nessa região de interface.

Figura 39: Diagramas de impedância das amostras CS-mix sinterizadas a 1550 °C em diferentes tempos de patamar (0,5; 2; 5 e 10 h), $T_{med} = 253$ °C.

A análise dos diagramas de impedância para diferentes tempos de patamar em diversas temperaturas de medida resultou nos gráficos de Arrhenius mostrados na figura 40. A figura 40a mostra o comportamento da condutividade dos grãos em função do tempo de sinterização a 1550°C. É observado um aumento da condutividade intragranular com o tempo de patamar, com máximo para 10 h. Já a figura 40b mostra uma menor variação da condutividade intergranular com o tempo de sinterização, com máximo também após 10 h de patamar, apresentando uma diminuição para um tempo de 14 h. Isto mostra que para uma otimização da condutividade dos grãos e dos contornos de grão, é importante que a sinterização seja realizada a altas temperaturas e por tempos relativamente longos, mas não superiores a 10 h.

Figura 40: Gráficos de Arrhenius da condutividade dos grãos (a) e dos contornos de grão (b), em função do tempo de sinterização a 1550°C.

A figura 41 mostra a condutividade intragranular da céria-samária em função do inverso da temperatura de sinterização. Como pode ser visto, a condutividade intragranular da céria-samária exibe um comportamento linear com o inverso da temperatura de sinterização, o que é uma demonstração de que um processo termicamente ativado ocorre durante a sinterização e, portanto, durante a formação de solução sólida. O valor determinado para a energia de ativação foi de 7,14 eV, o qual está associado à difusão da espécie química mais lenta, o íon Ce^{4+} ou Sm^{3+} . No entanto, na literatura não foi encontrado nenhum estudo que reportasse o valor da energia de ativação para a difusão destes cátions na matriz de céria ou mesmo na céria-samária.

Figura 41: Condutividade intragranular da céria-samária em função do inverso da temperatura de sinterização.

Nos condutores de íons oxigênio as vacâncias aniônicas possuem alta mobilidade comparada com a mobilidade dos cátions, e controlam o processo de condução elétrica nestas cerâmicas com uma energia de ativação que varia entre 0,5 e 1,0 eV. Em outros processos de transporte de massa como a sinterização e a formação de solução sólida, a entidade que controla o processo é a mais lenta, ou seja, os cátions. O elevado valor de energia de ativação determinado mostra que a formação de solução sólida e a densificação em cerâmicas à base de céria são lentos, quando comparados, por exemplo, com a zircônia-ítria policristalina, cuja energia de ativação para difusão do Zr^{4+} é de aproximadamente 4,8 eV¹¹¹.

No estudo da sinterização das nanopartículas de céria-samária sintetizadas a partir do método da precipitação homogênea modificada, resultados anteriores mostraram que soluções sólidas de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ precipitadas em meio de álcool etílico ($D_R = 98,6\%$) ou em isopropanol ($D_R = 98\%$) apresentaram maiores densidades relativas. Em geral, para cerâmicas

sinterizadas, os contornos de grão são regiões onde muitos defeitos de origem intrínseca ou extrínseca podem ser encontrados. Levando-se em conta a densidade relativamente baixa da amostra preparada em t-Butanol ($D_R = 91\%$), a alta resistividade intergranular (equivalente ao diâmetro do semicírculo correspondente) apresentada na figura 42 deve-se provavelmente à presença de poros. O efeito destes nas propriedades elétricas de cerâmicas policristalinas tem sido bem estudado. Dependendo da localização dos poros na microestrutura do óxido, no interior dos grãos ou nas interfaces, podem ser alterados os valores dos componentes da condutividade do eletrólito, ou mesmo dar origem a um terceiro semicírculo no espectro de impedância, em regiões de frequências intermediárias¹¹²⁻¹¹⁴.

A figura 42 também mostra os diagramas de impedância das amostras obtidas em álcool etílico e isopropanol. Apesar dos diagramas apresentarem perfis semelhantes, os semicírculos relacionados ao grão e aos contornos de grão exibem consideráveis diferenças nos diâmetros correspondente. Os gráficos de Arrhenius das condutividades intra- e intergranular das amostras CS-ETOH e CS-iPrOH são apresentados na figura 43. Observa-se claramente uma maior resistividade de CS-iPrOH para ambos os componentes, o que pode estar relacionado a vários fatores. A resistividade dos grãos é uma propriedade intrínseca de cada material, entretanto, ela pode variar dependendo de fatores extrínsecos, como impurezas, porosidade e fases precipitadas. Além disso, erros experimentais na determinação das dimensões das amostras podem gerar desvios nos valores calculados de condutividade. Levando-se em conta que ambas as amostras apresentam valores semelhantes de densidade relativa, a porosidade neste caso apresenta mínima influência nas diferenças observadas entre as condutividades dos dois materiais. Sendo assim, a maior resistividade intergranular de CS-iPrOH deve-se provavelmente à maior quantidade de impurezas presentes nas regiões de interface.

Figura 42: Diagramas de impedância das amostras sintetizadas quimicamente em diferentes álcoois e sinterizadas a 1300 °C, $T_{med} = 179$ °C.

Figura 43: Gráficos de Arrhenius da condutividade dos grãos (esquerda) e dos contornos de grão (direita), para as amostras CS-ETOH e CS-iPrOH, sinterizadas a 1300 °C/5 h.

É importante notar que os valores calculados para a energia de ativação de condução intragranular são essencialmente iguais. Outro aspecto a ser notado é que a energia de ativação de condução intergranular é mais elevada na amostra preparada em meio de água/isopropanol. Isto é uma evidência que impurezas segregadas nos contornos de grão desta amostra a torna mais resistiva. Essas impurezas podem ser provenientes do precursor alcoólico e/ou resultar de uma menor solubilidade das impurezas, presentes nos materiais de partida, neste solvente em particular.

Pelo método da precipitação homogênea utilizando mistura de solventes contendo água e etanol, foi possível obter, além de um maior rendimento na obtenção de pós, eletrólitos sólidos mais densos e com maior valor de condutividade iônica. Dessa forma, a amostra CS-ETOH foi escolhida para posterior estudo da evolução microestrutural e das propriedades elétricas dos compactos sinterizados.

Pós de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ obtidos em etanol/água foram compactados e sinterizados a 1200 °C em diferentes tempos de patamar. As densidades relativas das amostras sinterizadas por 1, 5, 10 e 15 h foram: 92, 96, 97 e 97%, respectivamente. A evolução microestrutural pode ser observada através das imagens da superfície de fratura, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, apresentadas na figura 44. Em geral, na céria-samária com $D_{\text{grão}}$ da ordem de micrometros o mecanismo predominante de fratura é do tipo transgranular. Observa-se, porém, que com a diminuição de $D_{\text{grão}}$ para algumas centenas de nanômetros, o modo de fratura é predominantemente intergranular, como apresentado nas imagens da figura 44.

Figura 44: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ sinterizada a 1200 °C em diferentes tempos de patamar.

Essas imagens (figura 44) revelam que não houve crescimento anormal de grãos na céria-samária preparada a partir de nanopartículas pelo método da precipitação homogênea. Além disso, mesmo para um tempo de patamar relativamente longo (15 h), o tamanho de grão é submicrométrico. Os valores de tamanho médio de grãos foram plotados em função do tempo de sinterização, obtendo-se no intervalo de 1 a 15 h uma relação linear entre essas duas variáveis, como mostra a figura 45.

Figura 45: Variação do tamanho médio de grãos ($D_{\text{grão}}$) com o tempo de sinterização (1200 °C).

No estudo da condutividade iônica de eletrólitos sólidos a base de CeO_2 , algumas publicações têm discutido sobre a influência da temperatura e do tempo de sinterização nas propriedades elétricas. Em muitos casos, para materiais de baixa pureza, a resistividade dos contornos de grão torna-se maior quando estas variáveis são muito elevadas. Isto acontece geralmente devido à segregação de impurezas para as regiões entre os grãos, levando à formação de fases resistivas que contribuem para o bloqueio aos portadores de carga nas interfaces¹¹⁵.

Todavia, para a céria-samária sintetizada neste trabalho, um aumento no tempo de patamar de 5 para 15 h promoveu também um aumento na condutividade total do eletrólito, como pode ser visto pelas curvas de Arrhenius da figura 46. A energia de ativação para a condutividade iônica total, que para a amostra sinterizada por 5 h é de 0,81 eV, diminuiu para 0,78 eV com aumento do tempo de patamar para 15 h. Este resultado pode ser uma evidência de que o

material sintetizado a partir da mistura de solventes água/etanol apresenta baixo teor de impurezas, ou a temperatura de sinterização de 1200 °C pode ser considerada suficientemente baixa para evitar a segregação dessas impurezas para as regiões de contorno. Outra hipótese é que o prolongamento da sinterização tenha promovido a dissolução, no interior dos grãos, de parte das impurezas inicialmente localizadas nos contornos de grão diminuindo, desta forma, a resistividade intergranular.

Figura 46: Gráficos de Arrhenius da condutividade total para $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ sinterizada a 1200 °C por 5 e 15 h.

Uma avaliação do comportamento da condutividade elétrica da amostra CS-ETOH (sinterizada a 1200 °C por 5 h) com a variação da pressão parcial de oxigênio foi realizada, nas temperaturas de medida de 250, 300, 400, 500, 550 e 600 °C, e os resultados são mostrados na figura 47.

Figura 47: Condutividade elétrica total de $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ em função da pressão parcial de oxigênio, em diferentes temperaturas.

Em cada uma das curvas são observadas duas regiões de características bem distintas. A primeira, na qual a condutividade independe do pO_2 (faixa eletrolítica), caracteriza-se por apresentar um regime puramente iônico. Na temperatura de 600 °C, por exemplo, esta região se estende na faixa de pO_2 de 0,21 a 10^{-19} atm, aproximadamente, tornando-se mais ampla com a diminuição da temperatura de medida. Para valores de $pO_2 < 10^{-19}$ atm, observa-se uma dependência da condutividade com a pressão parcial de oxigênio. Essa é uma região de condutividade mista ($\sigma_{ion.} + \sigma_e$), e o aumento de σ_T deve-se à condutividade eletrônica proveniente do processo de redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} em atmosfera redutora. Nestas condições, uma característica observada para o sistema Pt/ $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ /Pt é o formato assimétrico do semicírculo em região de baixa frequência, exibindo uma forma de “meia-gota” (também conhecido como forma de Warburg), como pode ser visto na figura 48a. Tal característica tem sido associada aos processos de difusão nos eletrodos, resultado das diferentes taxas de transporte entre duas espécies condutoras (íons e elétrons)

nas interfaces eletrodo/eletrólito⁵⁰. Já na figura 48b, a simetria do semicírculo de baixa frequência é característica de um condutor puramente iônico.

Figura 48: Diagramas de impedância do sistema Pt/CS-ETOH/Pt em regime de (a) condutividade mista, e (B) de condutividade iônica, a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por meio do ajuste não linear das curvas de $\log \sigma_T \times \log p\text{O}_2$ mostradas anteriormente na figura 47 e utilizando-se a equação (6) ($\sigma_T = \sigma_{ion} + \sigma_e p\text{O}_2^{\frac{1}{4}}$) foi possível extrair os valores da condutividade eletrônica (σ_e). Os valores de σ_e foram plotados em função do inverso da temperatura de medida, e um estado termicamente ativado pode ser observado na figura 49. O valor da energia de ativação para a condutividade eletrônica obtida ($\Delta H_{el} = 2,54\text{ eV}$) apresenta uma boa concordância com os valores encontrados na literatura para óxidos microcristalinos a base de CeO_2 ⁵⁰.

Figura 49: Gráfico de Arrhenius da condutividade eletrônica (σ_e) em função do inverso da temperatura.

Para fins de comparação, foi avaliada a condutividade das amostras de céria-samária comercial com concentração de Sm^{3+} igual a 15% (sinterizada a 1350 °C/5 h), e sintetizada quimicamente (sinterizada a 1200 °C/15 h), pelo método da precipitação homogênea modificada, e os resultados são apresentados na figura 50. É importante ressaltar que nestas temperaturas de sinterização foram obtidos os maiores valores de condutividade total para ambos os materiais. Observa-se que a amostra de céria-samária desenvolvida neste trabalho apresentou uma condutividade iônica total superior à comercial. Este resultado era esperado considerando que na concentração de 20% at., a céria-samária apresenta o valor máximo de condutividade. Os valores de condutividade iônica total a 500 °C e 650 °C foram 0,0047 - 0,026 S.cm⁻¹ (comercial) e 0,0073 - 0,038 S.cm⁻¹ (sintetizada). As energias de ativação para a

condutividade iônica total até a temperatura de 500 °C foram: 0,79 eV (sintetizado) e 0,84 eV (comercial).

Figura 50: Gráficos de Arrhenius da condutividade total referentes à céria-samária sintetizada quimicamente ($\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,90}$) e comercial ($\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{1,925}$).

Para temperaturas superiores a 500 °C uma diminuição na energia de ativação pode ser observada correspondendo a uma mudança de inclinação nos gráficos de Arrhenius.

De acordo com Steele ¹⁰³, defeitos complexos formados pela atração eletrostática entre o cátion dopante e a vacância de oxigênio, $(\text{Gd}'_{\text{Ce}} - \text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}})'$ em $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ são dissociados a aproximadamente 400 °C. Acima desta temperatura, a energia de ativação diminuiu de 0,77 eV para 0,64 eV. Esta diferença de energia de 0,13 eV está relacionada com a energia de associação (ΔH_a) do defeito complexo. Um comportamento semelhante pode ser observado na figura 50. A diminuição da energia de ativação em temperaturas superiores a 500 °C pode, neste caso, estar associada com a dissociação do complexo

$(Sm_{Ce} - V_O^\bullet)$. Sendo assim, os valores de ΔH_a para as amostras comercial (com 15% at. de Sm^{3+}) e sintetizada (com 20% at. de Sm^{3+}) foram 0,11 eV e 0,06 eV, respectivamente.

Para uma melhor análise da diferença entre a condutividade total destas duas amostras, foram extraídos os valores dos componentes intra- e intergranular separadamente, e as curvas de Arrhenius com as respectivas energias de ativação são apresentadas na figura 51.

Figura 51: Gráficos de Arrhenius referentes à condutividade intragranular (a) e intergranular (b) da céria-samária sintetizada quimicamente ($\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,90}$) e comercial ($\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{1,925}$).

Nota-se claramente que a diferença na condutividade dos dois materiais deve-se ao bloqueio aos portadores de carga nas interfaces, visto que a condutividade no interior dos grãos é praticamente a mesma. A maior resistividade intergranular apresentada pela amostra comercial pode ser atribuída à presença de uma quantidade maior de impurezas ou fases resistivas nas interfaces, ou menor concentração de vacâncias de oxigênio nesta região sendo esta última hipótese a mais provável tomando como base os trabalhos que mostram que o teor de Sm^{3+} otimizado é de 20% at.

Por meio do estudo da relação microestrutura-propriedades elétricas dos eletrólitos sólidos de céria-samária obtidos a partir do método da precipitação homogênea, não foi possível observar nenhum comportamento atípico na condutividade destes materiais (entende-se como "atípico" um comportamento diferente daquele dos materiais microcristalinos). Isto porque eventos particulares como aumento da resistividade intergranular devido à presença de cargas espaciais ou mesmo o efeito da diluição de impurezas nas regiões de contorno de grãos são mais evidentes em microestruturas com tamanho médio de grãos de poucas dezenas de nanômetros.

Desta forma, com o objetivo de minimizar o crescimento dos grãos, optou-se por um método de sinterização não convencional. A técnica de sinterização rápida tem sido discutida na literatura como um método eficiente para obtenção de materiais cerâmicos nanoestruturados ¹¹⁶. Em termos gerais, a amostra é levada rapidamente de um regime de temperatura no qual predomina a difusão na superfície, para um regime no qual o mecanismo de densificação do grão e do contorno de grão é predominante.

Além da amostra de céria-samária obtida pelo método da precipitação homogênea modificada, foi escolhida também a amostra de $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ (comercial).

Esta técnica consistiu em introduzir a amostra até a região central de um forno tubular pré-aquecido a 1100 °C, num intervalo de tempo de 5 min, com tempo de patamar de 3 min. Posteriormente, a amostra foi retirada do forno, e o tempo gasto foi também de 5 min (sinterização rápida).

As figuras 52a e 52b mostram as microestruturas das amostras sintetizada e comercial, respectivamente. A densidade relativa para a amostra sintetizada foi de 92%, podendo ser observada a presença de poros residuais.

a)

b)

Figura 52: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra $\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{1,925}$ sintetizada (esquerda) e comercial (direita) submetidas a sinterização rápida a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}/3\text{ min}$.

Como esperado, o compacto preparado com o material sintetizado não apresentou uma elevada atividade superficial devido sua baixa área de superfície específica ($25\text{ m}^2/\text{g}$). Mesmo com tempo de patamar pequeno (3 min), houve um crescimento acelerado dos grãos, resultando um tamanho médio de, aproximadamente, 250 nm. Por outro lado, o compacto preparado com a amostra comercial apresentou uma elevada atividade superficial resultando numa densidade relativa $> 98\%$, cuja microestrutura pode ser visualizada a partir da figura 52b. Observa-se para esta amostra uma ampla distribuição de tamanho de grãos, com diâmetro médio variando de 50 nm a 300 nm.

Com o intuito de diminuir a taxa de crescimento dos grãos, a amostra de céria-samária comercial foi submetida novamente ao processo de sinterização rápida. Desta vez a temperatura foi reduzida de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, e a microestrutura da superfície de fratura da amostra sinterizada pode ser visualizada na figura 53.

Figura 53: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra de céria-samária comercial submetida a sinterização rápida a 900 °C/3 min, em diferentes aumentos.

Com a diminuição da temperatura para 900 °C, foi possível obter um tamanho médio de grãos de 40 nm, com uma estreita distribuição de tamanho, indicando que nesta temperatura houve uma redução significativa na taxa de crescimento dos grãos, e obtendo-se uma densidade relativa > 92%.

Este método de sinterização não convencional utilizado mostrou ser eficiente na obtenção de céria-samária com tamanho médio de grãos nanométricos, desde que o material particulado possua alta área superficial. Porém, a elevada taxa de retração do compacto produziu inúmeras micro-trincas no material, tornando-o inadequado para ser utilizado em posterior etapa de caracterização elétrica.

Assim, optou-se por realizar o estudo da densificação do material comercial pelo método convencional. É importante ressaltar que, de acordo com informações fornecidas pelo fabricante, a temperatura mínima de sinterização deste material é de 1200 °C. Uma avaliação da evolução microestrutural com a diminuição da temperatura de sinterização (método convencional) foi feita, e as imagens da superfície de fratura são mostradas na figura 54.

Diferente do esperado, as nanopartículas do pó comercial apresentaram uma elevada densificação em temperaturas bem inferiores das especificadas pelo fabricante. Os valores de densidade relativa obtidos para as amostras sinterizadas em diferentes temperaturas, bem como os respectivos tamanhos médios de grão ($D_{\text{grão}}$) estão listados na tabela 6. A diminuição da temperatura de sinterização de 1350 °C/5 h para 1000 °C/5 h promoveu uma redução significativa de $D_{\text{grão}}$ de 460 nm para 85 nm. Para temperaturas inferiores a 1000 °C a taxa de redução foi menor obtendo-se um valor mínimo de $D_{\text{grão}}=30$ nm a 800 °C sendo que, abaixo dessa temperatura, a densificação dos corpos de prova ficou limitada (< 92% do valor teórico). É importante enfatizar que nos tratamentos térmicos a 800 °C e 900 °C foram utilizadas taxas de aquecimento e resfriamento de 2 °C/min, a fim de evitar o surgimento de micro-trincas durante etapa de aquecimento e/ou resfriamento.

Figura 54: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da ceria-samária comercial sinterizada em diferentes temperaturas.

A partir de tais resultados, seguiu-se para a etapa de preparação dos eletrodos e medida da condutividade elétrica em diferentes pressões parciais de oxigênio. É importante ressaltar que nas amostras sinterizadas a 1350 °C, 1000 °C e 950 °C foram aplicados eletrodos de platina (Pt), cuja temperatura de cura recomendada pelo fabricante (Engelhard) é de no mínimo 900 °C. A fim de evitar um maior crescimento de grãos e também a formação e/ou propagação de trincas devido à elevada temperatura de queima da pasta de Pt, eletrodos de prata (Ag) foram aplicados nas superfícies das amostras sinterizadas a 900 °C e 800 °C.

Tabela 6: Valores de densidade relativa, e tamanho médio de grãos ($D_{\text{grão}}$) para amostra comercial sinterizada em diferentes temperaturas por 5 h.

$T_{\text{sint}} (^{\circ}\text{C})$	Densidade relativa (%)	$D_{\text{grão}} (\text{nm})$
1350	95	460
1000	94	85
950	94	70
900	94	53
800	92	30

A figura 55 mostra a variação do tamanho médio de grãos com a temperatura de sinterização, para estas amostras.

Figura 55: Variação do tamanho médio de grãos ($D_{\text{grão}}$) com a temperatura de sinterização para a céria-samária comercial.

Observa-se um crescimento exponencial do tamanho médio de grãos com a temperatura de sinterização de 800 $^{\circ}\text{C}$ a 1350 $^{\circ}\text{C}$. Entretanto, até ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$ as amostras ainda retêm um tamanho de grão nanométrico.

A partir de tais resultados, numa primeira etapa de avaliação da condutividade elétrica da céria-samária comercial, em $pO_2 = 0,21$ atm, foi investigada a influência do tamanho médio de grãos nos componentes intra- e intergranular, e um comportamento atípico dos diagramas de impedância pode ser visualizado na figura 56. Como mencionado anteriormente, no caso do óxido de cério contendo altas concentrações de Sm^{3+} , Bellino⁶³ e Tamburini⁶⁴ mostraram que a diminuição dos grãos para poucas dezenas de nanômetros promoveu uma redução no diâmetro do semicírculo de baixa frequência. Além disso, um único semicírculo relacionado com a condutividade no interior dos grãos foi observado, sendo a condutividade intergranular, neste caso, suprimida por completo. Ao contrário do que foi reportado por esses pesquisadores, de acordo com a figura 56 a diminuição do tamanho médio de grãos de 85 nm para 30 nm promoveu um significativo aumento na resistividade intergranular. A amostra com tamanho médio de grãos de 85 nm apresenta valores de resistência do grão e do contorno muito próximos, na temperatura de medida de 275 °C. Para a amostra de menor tamanho médio de grãos, o diâmetro do semicírculo de alta frequência é aproximadamente 10 vezes menor que o diâmetro do semicírculo de baixa frequência. Chiang¹¹⁷ observou um comportamento semelhante entre os valores de resistência do grão e do contorno em amostras de $Ce_{0,74}Gd_{0,26}O_{1,87}$ micro e nanocristalina. Nenhum aumento na condutividade elétrica foi observado, ao contrário, a amostra contendo tamanho médio de grãos de 10 nm apresentou um valor de resistência intergranular dez vezes maior que a resistência do grão, semelhante ao resultado apresentado na figura 56.

Figura 56: Diagramas de impedância da ceria-samária comercial sinterizada a 800, 900 e 1000 °C. T = 275 °C.

A análise dos diagramas de impedância das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas permitiu construir as curvas de Arrhenius das condutividades total (σ_T), intergranular (σ_{gb}) e intragranular (σ_g), e os resultados são apresentados na figura 57. Em todos os gráficos da condutividade total observam-se dois estados termicamente ativados. O primeiro até a temperatura de 500 °C e um segundo para temperaturas mais altas. Como mencionado anteriormente, a diferença entre as energias de ativação dessas duas regiões deve-se provavelmente à entalpia de associação entre a vacância de oxigênio e o cátion Sm^{3+} substituinte. Dessa forma, os valores de ΔH_a determinados para as amostras sinterizadas a 1350, 1000, 950, 900 e 800 °C foram 0,10, 0,12, 0,17, 0,16 e 0,14 eV, respectivamente.

Figura 57: Gráficos de Arrhenius das condutividades intragranular (σ_g), intergranular (σ_{gb}) e total (σ_T), das amostras de céria-samária comercial sinterizadas a 1350, 1000, 950, 900 and 800 °C, e respectivas energias de ativação.

Os valores de energia de ativação da condutividade do grão (Ea_g), contorno de grãos (Ea_{gb}) e total (Ea_T) das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas estão listados na tabela 7.

Tabela 7: Valores de energia de ativação da condutividade do grão (Ea_g), contorno de grãos (Ea_{gb}) e total (Ea_T), para amostra comercial sinterizada em diferentes temperaturas.

T_{sint} (°C)	Ea_g (eV)	Ea_{gb} (eV)	Ea_T (eV)
1350	0,81	0,90	0,86
1000	0,81	0,95	0,86
950	0,78	0,97	0,87
900	0,74	0,97	0,89
800	0,94	0,89	0,89

Para as amostras sinterizadas na faixa de temperatura de 1350 °C (460 nm) a 900 °C (53 nm) houve uma redução de Ea_g de 0,81 eV para 0,74 eV. Em um estudo das propriedades elétricas de filmes finos de céria-samária nanocristalina, Jasinski⁶⁵ obteve um valor de $Ea_g = 0,72$ eV, para um filme com tamanho médio de grãos de 55 nm, em concordância com o resultado obtido neste trabalho. Em relação à condutividade intergranular, a energia de ativação deste componente aumentou de 0,90 eV para 0,97 eV com a diminuição de $D_{grão}$ de 460 nm para 53 nm. Considerando que a energia de ativação total do processo de condução apresenta variação desprezível (dentro do erro experimental), pode-se dizer que as tendências observadas para os componentes individuais (grão e contornos de grão) têm um efeito compensatório. Uma explicação para essas variações, ainda que pequenas em valores absolutos, pode ser formulada com base na dissolução de impurezas presentes nos materiais de partida. Com o aumento da temperatura de sinterização, essas impurezas gradativamente se solubilizam e são incorporadas

no interior dos grãos (tendência de aumento da energia de ativação da condutividade intragranular). Por outro lado, os contornos de grão acabam se tornando mais “limpos” com o aumento da temperatura de sinterização reduzindo, dessa forma, o bloqueio aos portadores de carga nessa região (tendência de diminuição da energia de ativação da condutividade intergranular).

Para a amostra sinterizada a 800 °C com tamanho médio de grãos igual a 30 nm os valores de energia de ativação apresentam um comportamento distinto, que pode estar relacionado com o ajuste dos dados experimentais.

Para uma melhor visualização do comportamento de cada componente da condutividade com a diminuição do tamanho médio de grãos, os gráficos de Arrhenius das condutividades total (σ_T), intergranular (σ_{gb}) e intragranular (σ_g) foram plotados separadamente e são apresentados na figura 58.

A figura 58a mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade intragranular para amostras com diferentes tamanho médio de grãos. Observa-se que não há variação de σ_g com a diminuição de $D_{grão}$ de 460 nm para 53 nm. Este resultado era esperado uma vez que a condutividade elétrica é uma propriedade intrínseca dos materiais. Assim, na ausência de variações composicionais, a condutividade intragranular deve permanecer constante. No entanto, para a amostra com $D_{grão}=30$ nm houve um pequeno aumento na condutividade para temperaturas acima de 225 °C.

A figura 58b fornece uma boa visualização do comportamento da condutividade associada às regiões de contorno dos grãos (σ_{gb}). Neste caso, para valores de D_g até 70 nm nenhuma alteração significativa pode ser observada, havendo, porém, um significativo aumento do bloqueio aos portadores de carga quando o tamanho de grãos diminui para 30 nm.

Figura 58: Gráficos de Arrhenius das condutividades a) intragranular, b) intergranular, e c) total.

Como esperado, a maior resistividade intergranular das amostras com tamanhos de grão de 53 e 30 nm levou aos menores valores de σ_T , como observado na figura 58c. O comportamento atípico observado na variação das energias de ativação dos componentes intra- e intergranular da amostra sinterizada a 800 °C, bem como o aumento na condutividade intragranular apresentado por este material, podem estar associados a um possível erro no ajuste dos diagramas de impedância. Como mostrado anteriormente na figura 55, a sobreposição dos arcos de baixa e alta frequência da amostra com

tamanho médio de grãos de 30 nm pode levar a erros significativos durante análise dos dados, principalmente em relação ao componente de alta frequência.

Para explicar o efeito de bloqueio nos contornos de grão, alguns mecanismos têm sido propostos na literatura^{118, 119}. A segregação de impurezas e a condução limitada envolvem fatores extrínsecos como a presença de fases resistivas ou poros nas regiões de interface. Investigações mais recentes mostraram que mesmo em materiais de alta pureza a resistividade específica dos contornos de grão pode ser várias ordens de magnitude maior que a resistividade do interior dos grãos. Para explicar esse mecanismo, fatores intrínsecos como a presença de cargas no núcleo das interfaces e a formação de camadas de cargas espaciais em regiões adjacentes aos contornos de grão foram propostos. Esse efeito de bloqueio intrínseco dos contornos de grão foi introduzido por Guo e Maier¹²⁰ como consequência de regiões de carga espacial. Este conceito originado após a percepção que para amostras de alta pureza – onde o efeito de impurezas não foi observado em microscópio eletrônico de transmissão – a condutividade específica dos contornos de grão foi ordens de magnitude menor que a condutividade do interior do grão. A distribuição de cargas positivas no interior dos contornos de grão é eletricamente compensada por esta região de cargas espaciais, sendo que cada contorno de grão consiste de duas regiões adjacentes de carga espacial. A figura 59 ilustra a microestrutura do sistema $\text{Pt/Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{1,925}/\text{Pt}$ mostrando as regiões intragranular (GI), intergranular (GB) e as camadas adjacentes de carga espacial (SC). De acordo com este modelo, há um aumento da quantidade de espécies carregadas negativamente (elétrons e impurezas receptoras) nas regiões de carga espacial e a depleção de portadores de carga positiva (vacâncias de oxigênio e buracos eletrônicos). No interior dos grãos, a concentração de elétrons e de vacâncias de oxigênio é constante, e assume-se que nesse sistema a concentração de aditivo é a mesma por toda a extensão do eletrólito.

Figura 59: Esquema ilustrativo da variação da concentração dos portadores de carga no sistema Pt/Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925}/Pt segundo o modelo de carga espacial.

A depleção de vacâncias de oxigênio das regiões entre os grãos foi proposta, neste caso, como uma das causas para o efeito de bloqueio aos portadores de carga nos contornos de grão. Segundo esse modelo, o potencial de carga espacial, $\emptyset$, pode ser expresso segundo a equação 18:

$$\frac{\sigma_g}{\sigma_{sp.gb}} = \frac{e^{(e\emptyset/k_B T)}}{2e\emptyset/k_B T} \quad (18)$$

onde σ_g é a condutividade do grão, $\sigma_{sp.gb}$ é a condutividade específica dos contornos de grão, e , k_B e T correspondem, respectivamente, à carga elementar, constante de Boltzmann e temperatura.

Dessa forma, os potenciais de carga espacial calculados para as amostras com tamanhos de grão de 85, 53 e 30 nm, na temperatura de 250 °C foram 0,28 V, 0,3 V e 0,45 V, respectivamente. A figura 60 mostra a variação de $\emptyset$ da amostra de 30 nm com o inverso da temperatura.

Figura 60: Variação do potencial de carga espacial (ϕ) para céria-samária comercial em função da temperatura.

Guo ¹²¹ reportou no ano de 2003 um estudo do efeito de bloqueio em $CeO_2:10\% \text{ mol } Y_2O_3$ microcristalina, com teor de impurezas $< 50 \text{ ppm}$. A resistividade intergranular neste caso foi associada à presença de cargas espaciais nas interfaces, e o valor de ϕ calculado para este material na temperatura de $250^\circ C$ foi de $0,28 \text{ V}$, semelhante aos valores determinados para as amostras de 85 nm e 53 nm . Os valores de ϕ relativamente altos apresentados na figura 60 sugerem que este tipo de efeito é mais evidente para materiais com menores tamanhos médios de grãos. Em todos os casos, seria importante realizar análises mais detalhadas do teor de impurezas nas regiões de interface. Contudo, mesmo que a elevada resistividade intergranular da amostra com tamanho médio de grãos de 30 nm possa ser atribuída a possíveis fatores extrínsecos (porosidade ou impurezas), os resultados sugerem um limite intrínseco havendo, neste caso, um tamanho de grão crítico no qual o efeito de cargas espaciais possa ser predominante.

Após estas primeiras análises da influência do tamanho de grãos nanométricos na condutividade iônica dos eletrólitos de céria-samária comercial,

tentou-se avaliar o efeito dessas nanoestruturas no componente eletrônico da condutividade. A figura 61 mostra a variação da condutividade total em função da pressão parcial de oxigênio, para amostras com tamanho médio de grãos de 460 e 85 nm, nas temperaturas de 500, 550, 600 e 650 °C. Observa-se em todas as curvas, para ambas as amostras, uma região de domínio eletrolítico na qual a condutividade independe da pressão parcial de oxigênio, a qual se estende de 0,21 a 10^{-18} atm a 650 °C. Para valores de pO_2 mais baixos, uma região de condutividade mista é observada, cujo aumento nos valores de σ_T deve-se à condutividade eletrônica devido à redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} .

Figura 61: Gráficos de condutividade elétrica total em função da pressão parcial de oxigênio para amostras de céria-samária comercial sinterizadas a 1350 °C e 1000 °C, nas temperaturas de medida de 500, 550, 600 e 650 °C.

Muito poucos trabalhos da literatura têm mostrado a real influência de grãos nanométricos nos valores da condutividade iônica e eletrônica, separadamente. Primeiro devido à dificuldade na obtenção de pós reativos que possam ser sinterizados em temperaturas relativamente baixas (<1300 °C).

Segundo porque é fundamental dispor de sistemas de gases com baixas pressões parciais de oxigênio, a fim de detectar variações na condutividade eletrônica. A maior parte dos estudos reportados na literatura utiliza uma estreita faixa de pO_2 ($10^{-8} < pO_2 < 0,21$ atm) na qual, mesmo para materiais em escala nanométrica, a condutividade independe da pressão parcial de oxigênio. Estes resultados, contudo, não permitem generalizar este tipo de comportamento para uma faixa de pO_2 mais ampla. No entanto, sugerem que em regime de condutividade mista, um possível aumento da condutividade eletrônica pode ser obtido com a diminuição do tamanho de grãos para escala nanométrica. Recentemente, um estudo sobre as propriedades elétricas de céria-gadolínia nanocristalina foi reportado por Jo ¹²². Nesse trabalho, foi avaliada a influência do tamanho médio de grãos nos valores de condutividade total, em uma faixa de pO_2 de 10^{-1} a 10^{-33} atm. Os resultados mostraram que a condutividade da amostra com $D_{\text{grão}} = 286$ nm ($D_R = 94\%$) foi comparável à da amostra com $D_{\text{grão}} = 72$ nm ($D_R = 93\%$), nas temperaturas de medida de 400, 450 e 500 °C.

Para uma melhor visualização do comportamento da condutividade eletrônica em função do tamanho médio de grãos, os valores de σ_e foram extraídos da figura 61, que contém a σ_T , e os resultados são mostrados na figura 62.

Figura 62: Gráficos da condutividade eletrônica em função do pO_2 para amostras de céria-samária comercial sinterizadas a 1350 °C e 1000 °C e medidos em diversas temperaturas.

Semelhante ao resultado obtido por Kim, na temperatura de medida de 500 °C também não foi observada alteração significativa de σ_e com a diminuição do tamanho médio de grãos. Porém, nota-se um aumento progressivo da condutividade à medida que a temperatura aumenta de 500 °C para 650 °C. Nessa última temperatura, os valores de σ_e ($pO_2 = 10^{-25}$ atm) obtidos para as amostras com tamanho médio de grãos de 460, 85 e 53 nm foram 0,085, 0,14 e 0,17 S.cm^{-1} , respectivamente, mostrando que houve um aumento significativo na condutividade eletrônica da céria-samária nanoestruturada.

Finalizando, após o estudo da dependência da condutividade com a pressão parcial de oxigênio, os valores correspondentes do número de transferência iônico (t_i) para ambas as amostras foram calculados e são mostrados na figura 63.

Figura 63: Número de transferência iônico, t_i , para amostras com diferentes tamanhos médios de grão, a 500, 550, 600 e 650 °C. Material comercial.

Em pressões parciais de oxigênio moderadas, a condutividade é predominantemente iônica, enquanto que para valores de pO_2 inferiores a 10^{-22} atm há predominância do componente eletrônico, aumentando com a diminuição de pO_2 . Como esperado, em regiões de pressões parciais de oxigênio mais baixas, a amostra com tamanho médio de grãos de 85 nm apresentou um número de transferência iônico menor que a amostra com maior $D_{\text{grão}}$.

Estes resultados mostram que para fins de utilização da céria-samária como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido, a temperatura máxima de operação deverá ser em torno de 550 °C a fim de evitar o aumento do componente eletrônico da condutividade.

Capítulo 5 - Conclusões

O método da precipitação homogênea mostrou ser adequado para a síntese de nanopartículas de diversos tipos de óxidos (In_2O_3 , CeO_2 e Sm_2O_3) e soluções sólidas (CeO_2 - Sm_2O_3) com tamanho de partículas na faixa nanométrica (5 a 40 nm);

As nanopartículas dos diversos materiais produzidos por este método são uniformes quanto à forma (em geral esférica), tamanho (nanométrico) e distribuição (estreita) de tamanho;

O uso de surfactante na etapa de precipitação ou tratamento hidrotérmal imediatamente após a precipitação não foram efetivos para evitar a aglomeração das nanopartículas;

O uso de solventes com diferentes constantes dielétricas influencia o estado de aglomeração das nanopartículas e, consequentemente, sua sinterabilidade e condutividade elétrica. Para a céria-samária a mistura etanol/água mostrou ser a mais adequada para a síntese de pós com elevada sinterabilidade, maior rendimento e maior condutividade elétrica.

As nanopartículas de céria e de céria-samária apresentam-se cristalinas após a precipitação e precipitam na forma de óxido hidratado, enquanto que o índio precipita na forma de hidróxido.

O óxido de índio produzido pela precipitação homogênea exibe uma banda alargada de emissão fotoluminescente à temperatura ambiente. Por meio de medidas de espalhamento de raios X a baixos ângulos foi possível verificar que esta emissão fotoluminescente se deve ao efeito quântico devido a uma pequena população de nanopartículas com tamanho médio ($\sim 2,8$ nm) da mesma ordem de grandeza que o raio de Bohr;

Dentre os materiais óxidos produzidos o Sm_2O_3 apresentou maior tamanho médio de partículas (~ 40 nm) após calcinação a 500°C e apresentou características fotoluminescentes diferentes daquela do material comercial;

A largura à meia-altura da banda Raman do CeO_2 varia linearmente com a temperatura de calcinação, mas este efeito não pode ser associado exclusivamente com a variação no tamanho das partículas;

Medidas de emissão de fotoelétrons (XPS) mostraram que todos os materiais produzidos à base de CeO_2 apresentam uma fração de Ce^{3+} , que também existe no material comercial, enquanto que o samário permaneceu estável como Sm^{3+} ;

A densificação da céria-samária preparada por reação em estado sólido possui uma energia de ativação para difusão de 7,14 eV, explicando a dificuldade de formação de solução sólida e densificação deste material;

A condutividade elétrica da céria-samária submicrométrica preparada a partir de nanopartículas é essencialmente iônica ao ar. O componente eletrônico da condutividade torna-se significativo a partir de $p\text{O}_2=10^{-20}$ atm a 600 °C. Assim, a utilização desta solução sólida em células a combustível de óxido sólido é viável para temperaturas de operação de até 550 °C. A energia de ativação para a condução eletrônica é similar à dos materiais micrométricos (2,54 eV);

Foram preparadas cerâmicas de céria-samária nanoestruturadas com tamanho de grãos variando de 30 a 85 nm e submicrométrica com tamanho de grãos igual a 460 nm com pós comerciais de alta área de superfície específica. A densidade relativa mínima obtida foi de 92% para sinterização a 800 °C;

Para todas as amostras analisadas foram detectados dois semicírculos nos diagramas de impedância devidos às contribuições dos grãos e contornos de grão. Os valores de energia de ativação para condução total ($\sim 0,86$ eV) é similar ao das amostras submicrométricas;

A condutividade intragranular ao ar das amostras nanométricas independe do tamanho de grãos. O componente intergranular da condutividade diminui para tamanho de grãos de 30 nm;

O potencial de carga espacial (0,28 eV) calculado para as amostras com tamanho de grãos de 85 e 53 nm concorda com valores da literatura, enquanto que para a amostra com 30 nm, o potencial aumenta;

Para as amostras de céria-samária nanoestruturadas a condutividade eletrônica praticamente independe do tamanho de grãos em temperaturas até 550 °C, aproximadamente. Para temperaturas mais elevadas há aumento na condução eletrônica com a diminuição do tamanho de grãos.

Anexo 1

Preparação do óxido de índio pelo método da precipitação homogênea

Para a aprendizagem da técnica da precipitação homogênea em meio aquoso, foi escolhido o óxido de índio (In_2O_3) por se tratar de um semiconductor tipo *n* amplamente utilizado em sensores de gases (NO , NO_2 , O_3 , Cl_2)⁹²⁻⁹⁴, em células solares, e tem sido bastante estudado nos últimos anos e discutido na literatura, principalmente como ITO (óxido de índio e estanho). O grande interesse na síntese de nanopartículas de In_2O_3 deve-se à melhoria das propriedades sensoras deste material.

Materiais e métodos

Pós de In_2O_3 com tamanho nanométrico de partículas foram sintetizados pelo método de precipitação homogênea, utilizando como agente precipitante a hexametilenotetramina (HMT). Para investigação da influência do ânion nas partículas do pó precipitado, soluções aquosas de nitrato e cloreto de índio ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$) $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ e (InCl_3) $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ e HMT ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, Alfa Aesar, 99%) foram utilizadas como reagentes de partida. É importante ressaltar que no processo de síntese, primeiramente partiu-se de uma solução de nitratos com $\text{pH}=1,0$. Em um outro processo, duas soluções distintas de cloreto de índio com valores de pH iguais a 0,5 e 1,5 foram utilizadas. Além da influência do ânion, foi verificado também o efeito do pH na área de superfície específica das partículas obtidas. A solução contendo íons In^{3+} foi preparada pela solubilização de In_2O_3 (99,99%, Aldrich) em ácido nítrico e água deionizada, sob agitação e aquecimento. Excesso de solução de HMT $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ foi adicionado, gota a gota, à solução de nitrato de índio ($\text{In}(\text{NO}_3)_3=0,04 \text{ mol.L}^{-1}$, sob agitação à temperatura ambiente. A solução contendo íons In^{3+} e HMT foi mantida sob agitação por 24 h, para completa precipitação.

A figura A1 mostra as etapas do método de preparação do óxido de índio pelo método da precipitação homogênea.

Figura A1: Fluxograma com as etapas de obtenção do óxido de índio pelo método de precipitação homogênea.

Os precipitados obtidos foram filtrados, utilizando um equipamento de filtração (modelo Millipore) com uma membrana filtrante (Schleicher & Schuell) de 47 mm de diâmetro e diâmetro de poros de 0,2 μm . Posteriormente

procedeu-se a lavagem do mesmo com álcool isopropílico. O material foi colocado em estufa a 70 °C por 24 h para evaporação de parte do solvente.

Técnicas de caracterização

O estudo do comportamento térmico do material precipitado foi realizado por análises termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA), utilizando um equipamento de análises simultâneas TG e DTA (Netzsch STA 409). A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min até 800 °C, com fluxo de ar sintético de 50 mL/min.

Análises espectroscópicas de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas num espectrofotômetro Nicolet, Magna IR 560, em pastilhas de KBr, na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

A caracterização estrutural pela análise das fases cristalinas foi feita por difração de raios X utilizando um difratômetro Bruker AXS D8 modelo Advance, com radiação Cu K α e filtro de Ni. A faixa angular, passo e tempo de contagem para $\text{In}(\text{OH})_3$ e In_2O_3 foram 15° – 75°; 0,05° e 5 s.

Para a determinação do tamanho médio de cristalito foram feitas medidas de difração de raios X em modo “step scan” em cada amostra, nos intervalos de 20° – 25° e 27° – 34° para hidróxido de índio ($\text{In}(\text{OH})_3$) e In_2O_3 , respectivamente. Com passo de 0,01 ° e tempo de contagem de 5 s.

A área de superfície específica do pó calcinado foi estimada por adsorção gasosa de N_2 , pelo método BET, utilizando o equipamento Micromeritics ASAP 2010.

A morfologia dos materiais foi observada por microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscópio Philips modelo XL 30. Para deposição dos pós inicialmente o material foi disperso em álcool isopropílico utilizando ultrasom. Em seguida, a suspensão foi gotejada (3 gotas) sobre o porta amostra e após secagem do álcool foi aplicado um recobrimento de ouro por sputtering. O tamanho das partículas foi estimado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscópio Philips, CM 200.

O estudo da atividade fotoluminescente (PL) através do espectro de emissão das nanopartículas de óxido de índio foi realizado em um espectrofluorímetro (SPEX-Fluorolog 2) com lâmpada de Xenônio (450 W) como fonte de excitação, na faixa de 290 a 450 nm, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Um estudo da distribuição do tamanho de partículas foi realizado por espalhamento de raios X a baixos ângulos com radiação síncrotron (linha SAXS – D11A do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) e monocromador de Si (6-12 keV, 1-2 Å).

Resultados e Discussão

Para obtenção de nanopartículas de óxido de índio, primeiramente foi realizado um breve estudo para verificar a influência do ânion no tamanho das partículas. Para pós de óxido de índio obtidos partindo de uma solução de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 0,04 mol/L a pH=1,0, obteve-se uma área superficial de 107 m²/g. Já para pós do óxido obtidos a partir de soluções de cloreto de índio InCl_3 0,04 mol/L a pH=0,5 e pH=1,5, obteve-se valores de 27 m²/g e 44 m²/g respectivamente. A razão para esta diferença pode estar relacionada com a adsorção preferencial de ânions na superfície das partículas, retardando ou facilitando seu crescimento no meio reacional. Optou-se então, pela obtenção do pó a partir do nitrato de índio, devido ao menor tamanho de suas partículas.

O rendimento do processo de obtenção do óxido de índio pelo método da precipitação homogênea foi de aproximadamente 70%. Após a adição da hexametilenotetramina, a solução de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ permaneceu incolor até o início da precipitação dos cátions na forma de hidróxido de índio ($\text{In}(\text{OH})_3$). No início da precipitação, a solução que era transparente passou a translúcida, devido às partículas de $\text{In}(\text{OH})_3$ (branco) em suspensão. O precipitado após calcinação revelou uma coloração amarelo limão.

Em relação à variação do pH da solução com o decorrer do tempo, observou-se um aumento muito lento após a adição da HMT, o que era esperado devido à baixa taxa de hidrólise deste agente precipitante¹²³. O tempo

necessário para iniciar a precipitação do $\text{In}(\text{OH})_3$ de forma quantitativa depende do pH inicial da solução de nitrato e da quantidade do agente precipitante a ser adicionado. Para certa quantidade estabelecida de solução de HMT 0,5 mol/L a ser adicionada (180 mL), quanto menor o pH da solução de nitrato de índio maior o intervalo de tempo gasto para que o pH da solução chegue a aproximadamente 4,0 onde, segundo a figura A2, a solubilidade do $\text{In}(\text{OH})_3$ atinge valores próximos a zero ¹²⁴.

Figura A2: Curva de solubilidade do hidróxido de índio em função do pH.

Figura A3: Curvas TG e DTA do precipitado $\text{In}(\text{OH})_3$.

A figura A3 mostra as curvas de análise termogravimétrica (TG) e análise termodiferencial (DTA) do precipitado de hidróxido de índio. Na curva TG observa-se uma perda de massa de 18,5% no intervalo de 100°C a 350°C, correspondente à decomposição do $\text{In}(\text{OH})_3$ em In_2O_3 . A perda de massa calculada nesta transformação é de 17%, o que indica que ainda ocorreram outros fenômenos, relacionados com a eliminação de água e também de orgânicos provenientes da queima da hexametenotetramina. Tais eventos podem ser observados através da curva DTA. Antes do início do estágio de decomposição do $\text{In}(\text{OH})_3$, observa-se a presença de um pico endotérmico mais intenso na temperatura de 128 °C, relacionado com a eliminação de água do material. A etapa de decomposição térmica é evidenciada pelo pico endotérmico na temperatura de 216 °C. Apesar de alguns pesquisadores ainda discutirem a possível formação de um oxihidróxido de índio (InOOH) nesta etapa Roy ¹²⁴, dentre outros, mostraram que a formação do óxido de índio ocorre diretamente. O pequeno pico exotérmico a aproximadamente 300 °C é atribuído à queima de álcool residual, proveniente da etapa de lavagem. Em relação a trabalhos anteriores, foi observada uma diminuição nas temperaturas de decomposição do $\text{In}(\text{OH})_3$ e cristalização do In_2O_3 ^{125, 126}. Isto se deve provavelmente ao tamanho nanométrico das partículas obtidas pelo método da precipitação homogênea.

A micrografia obtida em microscópio eletrônico de transmissão, mostrada na figura A4 mostra que o precipitado de hidróxido de índio é constituído de partículas de elevada aglomeração. Contudo, não é possível observar claramente o formato das mesmas. A difração de elétrons deste material está em concordância com a estrutura cúbica do hidróxido. Somente um anel pode ser visto claramente, indicando um crescimento preferencial dos cristalitos na direção do plano 200.

Figura A4: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de transmissão (esquerda) e difração de elétrons (direita) do material precipitado.

O valor da área de superfície específica foi medido pelo método de BET, resultando em $107 \text{ m}^2/\text{g}$ para o material calcinado a 400°C . A partir deste valor, obteve-se o diâmetro esférico equivalente para o In_2O_3 , segundo a fórmula: $S = 6./\rho.d_m$, onde S é a área de superfície específica, ρ é a densidade cristalográfica do material ($7,18 \text{ g.cm}^{-3}$) e d_m é o diâmetro médio das partículas considerando que as mesmas apresentam formato esférico. O valor obtido foi de $7,8 \text{ nm}$. Esse valor é semelhante ao obtido por difração de raios X, como será mostrado a seguir, evidenciando que o óxido de índio obtido apresenta partículas esféricas e que as mesmas encontram-se dispersas.

Em solução aquosa, a superfície das partículas dos óxidos metálicos sofre diversas reações que são impostas a uma série de íons. Essas reações envolvem hidroxilação e hidratação da superfície das partículas (processos de quimissorção de água, dissociativos e não dissociativos), a quimissorção de solutos e reações de transferência de carga ¹²⁷. Devido à elevada área

superficial das nanopartículas de óxido de índio, vários íons In^{3+} se encontram na superfície hidrofílica do óxido ^{128, 129}. Ligações de hidrogênio podem ocorrer entre os grupos hidroxila formados ou entre moléculas de água adsorvidas na superfície das nanopartículas. Como mostram os espectros de infravermelho (figura A5), a banda de absorção de elevada amplitude na região de 3500 cm^{-1} está relacionada com estiramento do grupo OH^- devido à adsorção física da água. Na região de aproximadamente 1640 cm^{-1} é observada uma banda a qual está relacionada com a deformação angular da água, devido à coordenação de íons In^{3+} por moléculas de água. A presença da pequena banda de absorção no comprimento de onda de aproximadamente 1380 cm^{-1} implica que, após calcinação do $\text{In}(\text{OH})_3$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$, ainda restaram resquícios de ânions nitrato (NO_3^-) nas nanopartículas de In_2O_3 obtidas. A formação da fase do In_2O_3 pode ser observada pela presença das bandas características do óxido na faixa de número de onda de 600 nm até a banda mais intensa em 425 nm ^{125, 126}.

Figura A5: Espectros de infravermelho do precipitado de $\text{In}(\text{OH})_3$ e do In_2O_3 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Na figura A6 observam-se os difratogramas de raios X do $\text{In}(\text{OH})_3$ e do respectivo óxido proveniente da calcinação do hidróxido a 400°C por 2 horas. Os picos são característicos das fases de ambos os materiais, $\text{In}(\text{OH})_3$ (cúbica) e In_2O_3 (cúbica tipo bixbyita), estando indexadas de acordo com as ICDD 76-1463 e 88-2160, respectivamente. Pela largura dos picos de difração, observa-se que ambos os materiais apresentam baixa cristalinidade. Pelo difratograma do $\text{In}(\text{OH})_3$, as reflexões observadas a $22,3^\circ$ e $45,4^\circ$ relativas aos planos (200) e (400), respectivamente, indicam um crescimento preferencial em direção ao plano (200). Isto pode estar relacionado com a homogeneidade no tamanho das partículas e também com a morfologia das mesmas. O tamanho médio de cristalito obtido para o $\text{In}(\text{OH})_3$ (16 nm) e para o In_2O_3 (8 nm) calcinado a 400°C foi estimado pelo método de Scherrer, referente aos picos de máxima intensidade (200) para o hidróxido e (222) para o óxido.

Figura A6: Difratogramas de raios X do precipitado seco (a) e do In_2O_3 calcinado a 400°C (b).

Figura A7: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (esquerda) e a difração de elétrons (direita) do pó de In_2O_3 calcinado a 400 °C

A morfologia das partículas de óxido de índio foi observada por microscopia eletrônica de transmissão. A imagem de campo claro observada na figura A7 (esquerda) confirma que as nanopartículas apresentam formato esférico e estreita distribuição de tamanho. O diâmetro médio das partículas foi estimado em 8 nm, mesmo resultado encontrado para o tamanho médio de cristalito obtido para este material.

Na figura A8 é mostrado o espectro de emissão fotoluminescente (PL) obtido para o óxido de índio. É sabido da literatura ¹³⁰ que este material não apresenta emissão fotoluminescente (PL) apreciável à temperatura ambiente. A origem da fotoluminescência em In_2O_3 tem sido atribuída a diferentes efeitos. Picos de emissão fotoluminescente em maiores energias (400 a 520 nm) têm sido atribuídos ao óxido de índio amorfo ou a vacâncias de oxigênio, enquanto que em menores comprimentos de onda (< 350 nm), observa-se um efeito quântico relacionado com o tamanho nanométrico das partículas ¹³¹.

Segundo o espectro apresentado na figura A8, o pico de emissão pode ser um resultado de um efeito quântico, considerando-se a região espectral

Figura A8: Espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente da amostra do pó de óxido de índio calcinado a 400 °C.

Informações adicionais a respeito da microestrutura das nanopartículas de In_2O_3 produzidas foram obtidas por espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS). Essa técnica permite obter informações sobre tamanho, forma e distribuição do tamanho das partículas em escala nanométrica. A figura A9 mostra a curva de distribuição de tamanho (D_V) calculada a partir de uma função de distribuição correspondente $D_V(R) = (4\pi/3)R^3N(R)$, onde $N(R)$ é a densidade de partículas com diâmetro igual a $2R$. Esta curva permite determinar a distribuição em volume do tamanho das partículas, que varia de $2R = 1,5 - 12$ nm. Como esperado, uma estreita distribuição de tamanho de partículas foi obtida, visto que o método de síntese empregado permite obter partículas com controle tanto na forma quanto no tamanho. A curva de distribuição populacional mostra uma amplitude máxima em 7,15 nm, enquanto que um menor

componente populacional aparece em aproximadamente 2,8 nm. O primeiro resultado concorda, dentro das limitações experimentais, com os obtidos por difração de raios X, adsorção gasosa de N_2 e TEM.

Figura A9: Curva de distribuição volumétrica de tamanho obtida por SAXS, para o óxido de índio calcinado a 400 °C.

A população com tamanho médio em torno de 2,8 nm deve ser a responsável pelo efeito quântico que deu origem ao largo pico de emissão fotoluminescente. Isto é possível, pois o diâmetro de partículas dessa população é da mesma ordem de grandeza que o diâmetro de Bohr ($2a = 0,1$ nm).

Conclusões

Nanopartículas esféricas de In_2O_3 com tamanho médio de 8 nm foram preparadas pelo método da precipitação homogênea usando HMT como ligante.

Os resultados de TEM e SAXS mostram que, a partir do método de síntese empregado, foi possível obter nanopartículas homogêneas em tamanho, forma e com uma estreita distribuição de tamanho.

As medidas de espalhamento de raios x a baixos ângulos mostraram que a larga emissão fotoluminescente detectada à temperatura ambiente é devida ao efeito quântico resultante do tamanho das partículas.

Anexo II

Preparação do óxido de samário pelo método da precipitação homogênea

Neste capítulo serão apresentados alguns resultados referentes ao óxido de samário obtido a partir do método da precipitação homogênea. O principal objetivo deste estudo foi avaliar a influência do método de síntese empregado nas propriedades morfológicas e microestruturais das nanopartículas do material precipitado e após tratamento térmico. Para este fim, a metodologia empregada para a obtenção dos pós foi a mesma utilizada para a produção da céria-samária em presença de etanol (CS-ETOH).

Resultados e discussão

Após obtenção do precipitado de samário, este foi calcinado em diferentes temperaturas (300, 500 e 800 °C) e o comportamento fotoluminescente das amostras antes e após a etapa de calcinação é apresentado pelos espectros da figura A10. As bandas visualizadas nas regiões de comprimentos de onda de 566, 600, 650 e 686 nm aproximadamente, correspondem às transições: $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2, 7/2, 9/2, 11/2}$ do íon Sm^{3+} , confirmando os resultados de XPS de que nenhum Sm^{2+} foi identificado até então. Nas amostras (a) e (b) pode ser observada uma predominância das transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2, 9/2}$, representadas pelas bandas de maior intensidade, como as da amostra de óxido de samário comercial (e). Estes resultados evidenciam uma possível semelhança estrutural entre o material precipitado e o óxido de samário comercial, e que possivelmente ocorra precipitação do íon Sm^{3+} já na forma de óxido de samário III e não de hidróxido como era esperado. Já para as amostras calcinadas a 500 (c) e 800 °C (d), visivelmente nota-se uma diminuição das

intensidades fotoluminescentes provenientes dessas transições, destacando-se nestas duas amostras, a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ na região de 686 nm. O surgimento desta nova banda em comprimentos de onda mais altos bem como a diminuição da intensidade das bandas presentes no intervalo entre 590 a 670 nm indica uma mudança estrutural do material precipitado com o aumento da temperatura de calcinação.

Figura A10: Espectros de emissão fotoluminescente ($\lambda_{exc} = 400$ nm) referentes às amostras: (a) precipitado de samário, (b) Sm_2O_3 calcinado a 300 °C, (c) Sm_2O_3 calcinado a 500 °C, (d) Sm_2O_3 calcinado a 800 °C, e (e) Sm_2O_3 comercial. (Aldrich).

Com o objetivo de obter uma análise mais detalhada da evolução estrutural do precipitado de samário 3+, foi realizado um estudo por meio da difração do pó em alta temperatura, e os resultados são apresentados na figura A11. Como pode ser observado, o precipitado apresenta-se cristalino à temperatura ambiente (TA), e os picos de difração evidenciam uma mistura de fases cúbicas tipos B e C, características do óxido de samário. Nenhum pico de

difração correspondente ao hidróxido de samário foi observado, confirmando a hipótese anterior de que por este método de síntese o íon Sm^{3+} precipita já na forma de óxido. Como observado na figura A10 anterior, na faixa de temperatura entre 300 e 400 °C ocorre uma amorfização da estrutura do óxido, com uma diminuição da intensidade do pico de mais alta amplitude. Esta diminuição da cristalinidade pode estar associada com a eliminação de íons nitrato que ocorre nesta faixa de temperatura. A energia liberada (exotérmica) neste processo pode ser suficiente para promover um rearranjo dos átomos na rede cristalina, levando a um processo de desestruturação. Contudo, na temperatura de 600 °C observa-se um aumento na intensidade dos picos de difração, estando este fenômeno relacionado com a recristalização do óxido. Para altas temperaturas há um aumento do número de picos de difração, os quais estão associados às estruturas cúbicas tipos B e C.

Figura A11: Difrátogramas de raios X do precipitado à temperatura ambiente (TA) e em diferentes temperaturas.

A morfologia das partículas de óxido de samário foi observada por microscopia eletrônica de transmissão. A imagem de campo claro observada na

figura A12 mostra que as nanopartículas apresentam formato esférico e estreita distribuição de tamanho. O diâmetro médio das partículas foi estimado em 40 nm. Comparando este resultado com o tamanho médio de partículas estimado para a céria-samária (~ 5 nm), pode-se concluir que a partir de um mesmo método de síntese pode-se obter diferenças significativas quanto ao tamanho médio de partículas dependendo do óxido em estudo.

Figura A12: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de transmissão do precipitado de samário obtido por precipitação homogênea após calcinação a 500 °C.

Conclusões

O método de síntese empregado permitiu obter nanopartículas (40 nm) de óxido de samário homogêneas em forma e tamanho.

O espectro de emissão fotoluminescente e o difratograma de raios X do material precipitado evidenciam a formação do óxido de samário já na etapa de precipitação.

Referências bibliográficas

1. N. Brandon, D. Thompsett, Fuel Cells Compendium, Elsevier, 2005.
2. S. P. S. Badwal, K. Fager, Ceram. Int. 22 (1997) 501.
3. E. N. S. Muccillo, Cerâmica 54 (2008) 129.
4. Segal, D., Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials ed. A. R. West, H. Baxter, 1989.
5. T. H. Etsell, S. N. Flengas, Chem. Rev. 70 (1970) 339.
6. B.C.H. Steele, in: "High Conductivity Solid Ionic Conductors", ed. T. Takahashi, World Scientific, Singapore, 1989.
7. G. Adachi, N. Imanaka, Chem. Rev. 98 (1998) 1479.
8. J. A. Kilner, B. C. H. Steele, in: "Nonstoichiometric Oxides", ed. O.T. Sorensen, Academic Press, New York, 1981.
9. J. A. Kilner, C. D. Walters, Solid State Ionics 6 (1982) 253.
10. B. C. H. Steele, Nature 414 (2001) 345.
11. S. M. Haile, Acta Mater. 51 (2003) 5981.
12. F. A. Kröger, H. J. Vink, Solid State Physics-Advances in Research and Applications 3 (1956) 307.
13. E. H. Greener, J. M. Wimmer, W. M. Hirthe, in: K.S. Vorres, Rare Earth Research, Vol. III, Gordon and Breach, New York, 1964.
14. R. N. Blumenthal, B. A. Pinz, J. Appl. Phys. 38 (1967) 2376.
15. M. Mogensen, T. Lindegaard, U. R. Hansen, G. Mogensen, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2122.
16. R. N. Blumenthal, F. S. Brugner, J. E. Garnier, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 1230.
17. K. Eguchi, T. Kunisaki, H. Arai, J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) 282.
18. H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai, Solid State Ionics 21 (1986) 37.
19. H. Yahiro, T. Ohuchi, K. Eguchi, H. Arai, J. Mater. Sci. 23 (1988) 1036.
20. H. Arai, T. Kunisaki, Y. Shimizu, T. Seiyama, Solid State Ionics 20 (1986) 241.

21. J. Fabor, C. Geoffroy, A. Roux, A. Sylvestre, P. Abelard, Appl. Phys. A49 (1989) 225.
22. K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, H. Arai, Solid State Ionics 52 (1992) 165.
23. A. V. Virkar, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 638.
24. H. Gleiter, Nanostructured Mater. 6 (1995) 3.
25. W. Siegel, Nanostructured Mater. 3 (1993) 1.
26. A. Tschöpe, Solid State Ionics 139 (2001) 267.
27. H. L. Tuller, Solid State Ionics 131 (2000) 143.
28. A. Tschöpe, E. Sommer, R. Birringer, Solid State Ionics 139 (2001) 255.
29. T. Mori, J. Drennan, J. Electroceram. 17 (2006) 749.
30. J.-G. Li, T. Mori, Mater. Sci. Eng. B121 (2005) 54.
31. M. P. Harmer, R. J. Brook, Br. Ceram. Soc. 80 (1981) 147.
32. K. R. Venkatachari, D. Huang, S. P. Ostrander, W. A. Schulze, G. C. Stangle, J. Mater. Res. 10 (1995) 756.
33. J.-H. Hwang, D. S. McLachlan, T. O. Mason, J. Electroceram. 3 (1999) 7.
34. E. B. Lavik, I. Kosacki, H. L. Tuller, Y.- M. Chiang, J. Y. Ying, J. Electroceram. 1 (1997) 7.
35. J. Ikeda, Y.- M. Chiang, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2437.
36. X. Guo, R. Waser, Progr. Mater. Sci. 51 (2006) 151.
37. H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, H. Arai, J. Appl. Electrochem, 18 (1988) 527.
38. H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai, Solid State Ionics 36 (1989) 71.
39. E. N. S. Muccillo, M. Kleitz, J. Eur. Ceram. Soc. 16 (1996) 1453.
40. J. Markmann, A. Tschöpe, R. Birringer, Acta Mater. 50 (2002) 1433.
41. G. B. Balazs, R. S. Glass, Solid State Ionics 76 (1995) 155.
42. Y. Yoshimura, Y. Hirata, S. Sameshima, T. Horita, J. Ceram. Proc. Res. 5 (2004) 327.
43. J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, Solid State Ionics 86-88 (1996) 1255.
44. W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, Chem. Mater. 9 (1997) 2240.

45. W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, *Solid State Ionics* 100 (1997) 23.
46. C. Peng, X. Cheng, *J. Mat. Science-Mat. Electr.* 13 (2002) 757.
47. H. Li, C. Xia, M. Zhu, Z. Zhou, G. Meng, *Acta Mater.* 54 (2006) 721.
48. T. Mori, Y. Wang, *Solid State Ionics* 175 (2004) 641.
49. J. Guang Li, T. Ikegami, *Acta Mater.* 52 (2004) 2221.
50. W. Lai, S. M. Haile, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 2979.
51. J. Jamnik, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4183.
52. D. Hirabayashi, A. Tomita, S. Teranishi, T. Hibino, M. Sano, *Solid State Ionics* 176 (2005) 881.
53. T. Matsui, T. Kosaka, M. Inaba, A. Mineshige, Z. Ogumi, *Solid State Ionics* 176 (2005) 663.
54. T. Matsui, M. Inaba, A. Mineshige, Z. Ogumi, *Solid State Ionics* 176 (2005) 647.
55. F. Y. Wang, B. Z. Wan, S. Cheng, *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 168.
56. Y. Wang, T. Mori, J.-G. Li, Y. Yajima, J. Drennan, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 417.
57. T. Mori, J. Drennan, *J. Electroceram.* 17 (2006) 749.
58. J. Huang, L. Yang, R. Gao, Z. Mao, *Electrochem. Comm.* 8 (2006) 785.
59. Y. Jiang, H. Song, Q. Ma, G. Meng, *Thin Solid Films* 510 (2006) 88.
60. X. Sha, Z. Lu, X. Huang, J. Miao, L. Jia, X. Xin, W. Su, *J. Alloys Comp.* 424 (2006) 315.
61. J. Ma, C. Jiang, X. Zhou, G. Meng, X. Liu, *J. Power Sources*, 162 (2006) 1082.
62. R. Yan, F. Chu, Q. Ma, X. Liu, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 3605.
63. M. G. Bellino, D. G. Lamas, N. E. W. Reza, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 107.
64. U. A. Tamburini, F. Maglia, G. Chiodelli, A. Tacca, G. Spinolo, P. Riello, S. Bucella, Z. A. Munir, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 2363.
65. P. Jasinski, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2509.

66. H. Li, C. Xia, M. Zhu, Z. Zhou, X. Wei, G. Meng, *Ceram. Int.* 33 (2007) 201.
67. S. Kuharuangrong, *J. Power Sources* 171 (2007) 506.
68. S. Banerjee, O. S. Devi, D. Topwal, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 2847.
69. K. Singh, S. A. Acharya, S. S. Bhoga, *Ionics* 13 (2007) 429.
70. M-Y Cheng, D-H Hwang, H-S Sheu, B-J Hwang, *J. Power Sources* 175 (2008) 137.
71. M. Dudek, W. Bogusz, L. Zych, B. Trybalska, *Solid State Ionics* 179 (2008) 164.
72. S. V. Chavan, P. U. Sastry, A. K. Tyagi, *J. Alloys Compd.* 457 (2008) 440.
73. E. Y. Pikalova, V. I. Maragou, A. N. Demina, *J. Power Sources* 181 (2008) 199.
74. V. Esposito, E. Traversa, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1037.
75. J. S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing", John Wiley, 1988.
76. D. W. Johnson Jr., in: "Advances in Ceramics" Vol 21, Ceramic Powder Science ed. G. L. Messing, American Ceramic Society, Westerville, 1987.
77. N. B. Honnoy, "Treatise on Solid State Chemistry - Reactivity of Solids" Vol. 4, 1976.
78. R. West, "Solid State Chemistry and its Applications", Ed. J. Willey & Sons. Inc, New York, 1994.
79. G. A. Parks, *Chem. Rev.* 65 (1965) 177.
80. D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. Leitenburg, G. Dolcetti, *Catal. Today* 43 (1998) 79.
81. D. Terribile, A. Trovarelli, C. Leitenburg, G. Dolcetti, J. Llorca, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2676.
82. E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* 118 (1987) 506.
83. P. L. Chen, I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1577.
84. A. T. Nielsen, D. W. Moore, M. C. Ogan, R. L. Atkins, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1678.
85. N. Blazevic, D. Kolbah, B. Belin, *Synthesis* (1979) 161.

86. V. K. LaMer, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 1270.
87. M. N. Rahaman, "Ceramic Processing and Sintering", ed. Marcel Dekker, Inc., 1995.
88. B. E. Warren, "X-ray Diffraction", Denver, New York, 1990.
89. G. Kellerman, The small-angle X-ray scattering beamline of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory, *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 880.
90. A. V. Semenyuk, D. I. Svergun, *J. Appl. Cryst.* 24 (1991) 537.
91. M. Abbate, F. C. Vicentin, *J. Synchrotron Rad.* 6 (1999) 964.
92. T. V. Belisheva, N. V. Serebryakova, *J. Anal. Chem.* 58 (2003) 583–587.
93. J. Tamaki, M. Matsuoka, *Sensors and Actuators B*83 (2002) 190-194.
94. A. Gurlo, N. Barsan, *Sensors and Actuators B*47 (1998) 92.
95. W. H. Weber, J. R. McBride, *Phys. Rev.* B48 (1993) 178.
96. G. W. Graham, W. H. Weber, C. R. Peters, R. Usmen, *J. Catal.* 130 (1991) 310.
97. I. Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson, P. Colomban, *Solid State Ionics* 149 (2002) 99.
98. G. Gouadec, P. Colomban, *Progr. Cryst. Growth & Charact. Mater.* 53 (2007) 1.
99. R. S. Torrens, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* 111 (1998) 9.
100. H.-I. Chen, H.-Yi. Chang, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 242 (2004) 61.
101. J. W. Halloran, in: "Advances in Ceramics", ed. J. A. Mangels, G. L. Messing, Vol. 9: Forming of Ceramics, The American Ceramic Society Inc., Columbus, OH, 1984.
102. M. S. Kaliszewski, A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1504.
103. B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* 129 (2000) 95.
104. E. C. C. Souza, E. N. S. Muccillo, *J. Alloys Compd.* , publicado online 18.07.2008, doi:10.1016/j.jallcom.2008.06.027.
105. P. O. Larsson, A. Andersson, *J. Catal.* 179 (1998) 72.

106. D. R. Mullins, S. H. Overbury, D. R. Huntley, *Surface Sci.* 409 (1998) 307.
107. T. Brezesinski, C. Erpen, K.I. Limura, B. Smarsly, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1683.
108. E. Abi-aad, R. Bechara, J. Grimblot, A. Aboukais, *Chem. Mater.* 5 (1993) 793.
109. P.U. Sastry, D. Sen, S. Mazumder, S.V. Chavan, A.K. Tyagi, *J. Solid State Chem.* 176 (2003) 57.
110. R. M. German, "Sintering Theory and Practice", ed. John Wiley, 1996.
111. A. Lakki, R. Herzog, M. Weller, H. Schubert, C. Reetz, O. Go'rke, M. Kilo, G. Borchardt, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 285.
112. M. C. Steil, F. Thevenot, M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 390.
113. S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics* 76 (1995) 67.
114. D. Z. de Florio, R. Muccillo, *Solid State Ionics* 123 (1999) 301.
115. T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, P. Hing, Y. J. Leng, S. H. Chan, J. A. Kilner, *J. Power Sources* 124 (2003) 26.
116. D. G. Lamas, R. E. Juaréz, A. Caneiro, N. E. Walsoe de Reca, *Nanostructured Mater.* 10 (1998) 1199.
117. Y. M. Chiang, E. B. Lavik, D. A. Blom, *Nanostructured Mater.* 9 (1997) 633.
118. K. El Adham, A. Hammou, *Solid State Ionics* 9 (1983) 905.
119. J. Jamnik, J. Maier, *Solid State Ionics* 119 (1999) 191.
120. X. Guo, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) E121.
121. X. Guo, W. Sigle, J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 77.
122. S. H. Jo, P. Muralidharan, D. K. Kim, *Solid State Ionics* 178 (2008) 1990.
123. E. Laszlo, *Gravimetry Analysis*, part 3 (1965) .
124. R. Roy, M. W. Shafer, *J. Phys. Chem.* 372 (1954).
125. S. Avivi, Y. Mastal, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1229.
126. M. A. Blesa, A. D. Weisz, P. J. Morando, J. A. Salfity, *Coordination*, 196 (2000) 31.

127. Y. Taguchi, N. Saito, Coll. Surfaces, Physiochem. Eng. Aspects 153 (1999) 401.
128. M. Senna, Int. Inorg. Mater. 3 (2001) 509.
130. Y. Shan, Y. Zhou, Y. Cao, Q. Xu, H. Jub, Z. Wu Mater. Lett. 58 (2004) 1655.
131. D. H. Lee, R. W. Moss, K. D. Vuong, M. Dietrich, R. A. Condrate Jr., X. W. Wang, Thin Solid Films 290-291 (1996) 6.