AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDOS DE SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE
NÍQUEL-CÉRIA DOPADA UTILIZADOS COMO ANODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIÁRIA (IT-SOFC)**

ALEXANDER RODRIGO ARAKAKI

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

Orientadora:

Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

**São Paulo
2014**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDOS DE SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE
NÍQUEL-CÉRIA DOPADA UTILIZADOS COMO ANODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIÁRIA (IT-SOFC)**

ALEXANDER RODRIGO ARAKAKI

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

Orientadora:
Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2014

"All that we are is the result of what we have thought. The mind is everything.
What we think, we become."

Bruce Lee (1940 – 1973)

"Inexiste no mundo coisa mais bem distribuída que o bom senso, visto que cada indivíduo acredita ser tão bem provido dele que, mesmo os mais difíceis de satisfazer em qualquer outro aspecto, não costumam desejar possuí-lo mais do que já possuem"

René Descartes (1596-1650)

"A vida parece ser um comportamento ordenado e regulado da matéria, baseada em parte pela manutenção de uma ordem existente"

$$i\hbar \dot{\psi} = H\psi$$

Erwin Schödinger – Nobel de Física (1887-1961)

Aos meus pais Jorge e Rosemeire,
pela educação, formação e carinho.

Aos meus sogros Iracema e Raimundo,
pelo carinho, apoio e compreensão.

À minha esposa Cristiane,
pelo incentivo e amor.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, pela oportunidade de realizar este trabalho.

À CAPES pela bolsa de estudo concedida.

À Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar pela orientação, dedicação, pela paciência, compreensão e principalmente pelo carinho e amizade.

Ao professor e amigo Dr. Valter Ussui, pelo auxílio em todos os trabalhos, pela colaboração, discussões acadêmicas e pela amizade.

Ao meu sempre mentor de laboratório, colega e amigo Dr. Walter Kenji Yoshito, por todo o auxílio experimental, por todos os diálogos acadêmicos e extra acadêmicos, pela companhia e amizade durante esses anos.

À Dra. Emília Seo pelas contribuições acadêmicas e amizade.

Aos colegas Celso V. de Moraes, M.Sc. Glauson A. Machado, Dra. Flávia R. O. Silva, Dr. José Roberto Martinelli, Dr. Nelson B. de Lima e M.Sc. Rene R. de Oliveira, Dr. Fábio Coral Fonseca, M.Sc. Francisco Tabuti, Dra. Ivana Cosentino pelas análises de microscopia eletrônica de varredura, análises térmicas, difração de raios-X, distribuição granulométrica, condutividade elétrica e adsorção de nitrogênio.

Ao amigo M.Sc. Everton Bonturin, pela amizade nos meus anos de doutorado, pela companhia, pelas discussões acadêmicas e pela dedicação à ciência.

Ao amigo Luis Felipe Exner pelo auxílio na parte experimental e amizade.

Aos técnicos do IPEN, M.Sc. Edson Soares e Marco Andreolli pelas discussões acadêmicas, auxílio na parte experimental e pela amizade.

Aos amigos do laboratório de Insumos Felipe Antunes, Guilherme, Anelyse, André pela companhia, ajuda experimental e pelas conversas.

Aos integrantes da banca examinadora pela avaliação e contribuição desta Tese.

Aos amigos do IPT, Rogério, Mara, Helena, Danilo, Marcelo, Fausto e Fábio pelo incentivo e apoio ao término da tese.

E a todos os amigos que contribuíram, estiveram presentes durante estes anos e tornaram possível o desenvolvimento deste trabalho.

ESTUDOS DE SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE NÍQUEL-CÉRIA DOPADA UTILIZADOS COMO ANODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIÁRIA (IT-SOFC)

Alexander Rodrigo Arakaki

RESUMO

Este trabalho compreendeu os estudos de síntese química de pós por via úmida, de processamento cerâmico e de redução do óxido de níquel contido nos compósitos de céria dopada com samária e gadolínio, aplicados, principalmente, como anodos de Células a Combustível de Óxido Sólido. A rota adotada para a preparação dos pós com composição $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ e proporção em massa de 40 : 60% foi a coprecipitação de hidróxidos associada ao tratamento solvotérmico, utilizando-se como matérias-primas cloretos de cério, níquel, samário e gadolínio. O surfactante aniônico brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) também foi utilizado na etapa de precipitação na relação molar Metal / CTAB entre 1 e 3. A influência do solvente orgânico utilizado no tratamento solvotérmico dos pós foi analisada utilizando o etanol, propanol e o butanol, nas condições de temperatura de 150°C por 16 h, com e sem calcinação a 600°C por 1h, e moagem em moinho de bolas. As amostras compactadas foram sinterizadas em temperaturas entre 1200 e 1400°C por 1h. A redução “*in situ*” do NiO-SGDC foi estudada na amostra cerâmica preparada nas seguintes condições: síntese por coprecipitação usando ou não o CTAB, tratamento solvotérmico em butanol, calcinação a 600°C, prensagem e sinterização a 1350°C por 1h. O processo de redução das amostras sintetizadas em butanol foi avaliado em forno tubular em atmosfera dinâmica de 4% H_2/Ar , fixando-se a temperatura a 900°C e variando-se o tempo entre 10 e 120 minutos. A redução também foi realizada nos compósitos sintetizados utilizando o CTAB na proporção Metal/CTAB = 2, tratados termicamente em etanol e butanol, após calcinação, prensagem e sinterização em forno tubular sob atmosfera de H_2/Ar em isotermas de 700, 800 e 900°C por períodos entre 2 e 240 minutos. Os pós, as cerâmicas e os compósitos sintetizados em laboratório foram comparados com os materiais compósitos produzidos com pós de origem comercial. A caracterização dos pós foi realizada por

difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), área de superfície específica por adsorção gasosa de nitrogênio (BET), análise térmica (TG/DTA) e distribuição granulométrica por espalhamento de feixe laser (Cilas). As cerâmicas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, DRX e medidas de densidade pela técnica de imersão em água (método de Arquimedes). As cerâmicas e os compósitos foram caracterizados eletricamente por medidas de resistência elétrica pelo método de quatro pontas DC. Os resultados mostraram que os pós sem calcinação apresentaram as estruturas cristalinas características da céria e do hidróxido de níquel, e elevada área de superfície específica ($80 \text{ m}^2/\text{g}$). As cerâmicas provenientes dos pós tratados com etanol e propanol apresentaram boa homogeneidade química, estrutural e valores de densidade de 99% em relação a densidade teórica. Verificou-se que 80 a 90% do NiO é reduzido e as porosidades atingidas pelos compósitos são da ordem de 30%. A caracterização elétrica mostrou que a condutividade iônica da fase cerâmica do anodo, sintetizado solvotermicamente em butanol, possui valor de $0,03 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ na temperatura de 600°C , valor superior aos encontrados na literatura. A caracterização elétrica dos compósitos reduzidos revelou alta condutividade elétrica característica do níquel metálico, indicando percolação adequada da fase de níquel e distribuição homogênea de ambas fases cerâmica e metálica. As rotas de síntese e os materiais estudados são, portanto, adequados para a aplicação como anodo das IT-SOFCs.

Palavras - chave: Cerâmica, compósito, síntese, coprecipitação, hidróxidos, processamento, céria-samária-gadolínia-níquel, anodo, SOFC.

SYNTHESIS AND PROCESSING STUDY OF NICKEL OXIDE – DOPED CERIA COMPOSITES USED AS ANODE OF INTERMEDIATE TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELLS (IT-SOFC)

Alexander Rodrigo Arakaki

ABSTRACT

This work comprises studies of powder chemical synthesis by wet route, ceramic processing and reduction of nickel oxide added to samaria and gadolinia doped ceria ceramic composite, mainly applied as Solid Oxide Fuel Cells anode. The route adopted for the powders preparation with composition $\text{Ce}_{0.8}(\text{SmGd})_{0.2}\text{O}_{1.9}/\text{NiO}$ and mass ratio of 40:60% was hydroxides coprecipitation and solvothermal treatment, using as start materials the cerium, nickel, samarium and gadolinium chlorides. The anionic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) was also used in the precipitation stage with the molar ratio Metal/CTAB ranging between 1 and 3. The influence of organic solvent used in the powders solvothermal treatment was analyzed by using ethanol, propanol and butanol at temperature of 150°C for 16h, with and without calcination at 600°C for 1h, and grinding in a ball mill. The compacted samples were sintered at temperatures between 1200 and 1400°C for 1h. The “*in situ*” reduction of NiO-SGDC was studied in the samples synthesized by coprecipitation using CTAB and without it, followed by solvothermal treatment in butanol, calcined at 600°C, pressed and sintered at 1350°C for 1h. The reduction procedure was evaluated in a tubular oven and atmosphere of 4% H_2/Ar , setting the temperature at 900°C and time range between 10 and 120 minutes. The composites synthesized using the CTAB in the proportion of Metal/CTAB = 2, followed by solvothermal treatment in ethanol and butanol, after calcining, compaction and sintering, was also reduced in a tubular oven and atmosphere of 4% H_2/Ar , setting the temperature at 700, 800 and 900°C and time range between 2 and 240 minutes. The powders, ceramics and the sinterized cermets synthesized in laboratory were compared to the materials produced with commercial powders. The powders characterization was performed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), specific surface area by nitrogen gas adsorption (BET), thermal analysis (TG / DTA) and particle size distribution by scattering beam laser (Cilas).

Ceramics were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), XRD and density measurements by the technique of immersion in water (Archimedes method). The ceramics and cermets conductivity was characterized by the four probe DC method. The results obtained showed that the powders without calcination presented the crystal structures characteristics of ceria and nickel hydroxide, and high specific surface area ($80\text{m}^2/\text{g}$) . The ceramic prepared from powders treated with ethanol and propanol had a high chemical and structural homogeneity and density values corresponding to 99% of the theoretical density. It was found that 80 to 90 % of NiO is reduced and the porosity of the composite reached about of 30 %. The anode ceramic phase synthesized solvothermically in butanol presented electrical conductivity of $0.03\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 600°C , higher than found at literature. The reduced cermets electrical characterization showed high electrical conductivity feature of metallic nickel, indicating the nickel phase good percolation and homogeneous distribution of both ceramic and metallic phases. Considering all these results, the synthesis routes and studied materials are suitable for use as the anode IT- SOFCs.

Key Words: Ceramic processing, composites, synthesis, coprecipitation, hydroxides, ceria-samaria-gadolinia-nickel, anode, SOFC.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	9
3. REVISÃO DA LITERATURA	10
3.1. Conceito de Células a Combustível	10
3.2 Células a Combustível de Óxido Sólido	12
3.3 Fundamentos eletroquímicos da SOFC	13
3.4 Materiais da SOFC	15
3.4.1. Eletrólito	16
3.4.1.1 A céria dopada	19
3.4.2 Catodo	21
3.4.3 Anodo	24
3.4.4 Interconector	29
3.5. Síntese de materiais cerâmicos	30
3.5.1 A síntese sol-gel	31
3.5.2 Método dos complexantes poliméricos (Pecchini)	31
3.5.3 Síntese por combustão	32
3.5.4 Síntese por coprecipitação	34
3.5.4.1 Conceitos teóricos sobre a precipitação ⁹⁸⁻¹⁰²	35
3.5.4.2 Aplicação do método de precipitação na obtenção de materiais para SOFC	39
3.5.4.3 Síntese de hidróxido de níquel por precipitação	48
3.5.4.4 Uso de surfactantes na síntese por coprecipitação	53
3.5.4.5 Síntese por coprecipitação associada a tratamentos hidrotérmicos e solvotérmicos	66
3.6. Propriedades elétricas do NiO	75
3.7. Redução do Ni ²⁺ a Ni ⁰	77
4. MATERIAIS E MÉTODOS	82
4.1. Matérias-primas e reagentes empregados	82

4.2. Procedimento experimental	84
4.2.1. Determinação do pH de precipitação dos hidróxidos mistos (Série 1)	84
4.2.2. Coprecipitação com variação na concentração de CTAB e síntese solvotérmica em butanol (Série 2)	84
4.2.3. Sínteses com diferentes solventes no tratamento solvotérmico (Série 3)	86
4.2.4. Comparação das cerâmicas sintetizadas em laboratório e comerciais ...	86
4.2.5. Redução do NiO a Ni metálico em atmosfera de hidrogênio (Série 4)	87
4.2.6. Técnicas de Caracterização	88
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
5.1 Determinação do pH de precipitação dos hidróxidos mistos (Série 1)	94
5.2. Coprecipitação com variação na concentração de CTAB e síntese solvotérmica em butanol (Série 2)	95
5.3. Resultados das sínteses com diferentes solventes no tratamento solvotérmico (Série 3).....	103
5.4. Redução do NiO a Ni metálico em atmosfera de hidrogênio (Série 4)	117
5.4.1. Primeira etapa dos estudos de redução.....	117
5.4.2. Segunda etapa dos estudos de redução.....	123
5.5. Caracterização elétrica DC	131
6. CONCLUSÕES.....	139
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	141
8. TRABALHOS PUBLICADOS	142
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	144

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de uma SOFC	13
Figura 2. Estrutura do tipo fluorita exibida pela céria	20
Figura 3. Esquema de uma tripla fase reacional (TPB) de um anodo de céria dopada/Ni.....	25
Figura 4. Curvas de Arrhenius para a condutividade elétrica dos compósitos de Ni-GDC	29
Figura 5. Curvas de solubilidade do $Zr(OH)_4$, $Y(OH)_3$ e $Ni(OH)_2$ a 25°C.....	41
Figura 6. Dependência da condutividade elétrica em relação à temperatura para os compósitos de $Ni-Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ produzidos por coprecipitação e por mistura mecânica, ambos com sinterização a 1350°C.	42
Figura 7. Espectro visível dos complexos de $[Ni(NH_3)_n(H_2O)_{6-n}]^{2+}$ ($n = 0 - 6$) sintetizados durante a coprecipitação com amônia.....	46
Figura 8. Estrutura simplificada de um surfactante.	55
Figura 9. Formação do agregado micelar	58
Figura 10. Esquema do comportamento do tensoativo entre as fases fluida e superficial, em função da tensão superficial indicando a CMC	60
Figura 11. Representação esquemática do arranjo dos agregados micelares em função do parâmetro de empilhamento ρ_m	61
Figura 12. Condutividade DC das nanopartículas de NiO em função da temperatura.....	76
Figura 13. Dados de redução do NiO de Benton e Emmet, de 4,8g de NiO em temperatura de 205°C.....	78
Figura 14. Fluxograma esquemático da metodologia adotada para síntese, processamento e caracterização dos compósitos à base de níquel e céria dopada com samária e gadolínia.	83
Figura 15. Preparação da amostra com contatos elétricos(a); Detalhe do Porta-amostras (b); Posição da amostra (c); Forno vertical de medição (d). (Fotos cedidas por Everton Bonturin).....	92

Figura 16. Equipamentos utilizados na medida de resistividade pelo método de 4 pontas de prova DC. (Foto cedida por Everton Bonturin).	93
Figura 17. Curvas de titulação das soluções contendo os íons metálicos, sem CTAB e com relação metal / CTAB de 2 e 3.	94
Figura 18. Análise termogravimétrica em função da presença de CTAB, dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ sintetizados por coprecipitação, tratados termicamente em butanol e secos.	95
Figura 19. Análise térmica diferencial, em função da presença de CTAB dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ sintetizados por coprecipitação, tratados termicamente em butanol e secos.	96
Figura 20. Curvas de distribuição granulométrica dos pós $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$, obtidos pela rota de síntese de precipitação de hidróxidos e posterior tratamento solvotérmico em butanol.	97
Figura 21. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ obtidos pela rota de síntese de coprecipitação de hidróxidos na ausência e presença de CTAB tratados solvotermicamente com butanol, após moagem (a) GSDC/Ni, (b) GSDC/Ni 1, (c) GSDC/Ni 2 e (d) GSDC/Ni 3.	98
Figura 22. Difrátogramas de raios X dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ obtidos pela rota de coprecipitação de hidróxidos na ausência e presença de CTAB e tratados solvotermicamente com butanol.	99
Figura 23. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ (a)GSDC/Ni-1300-1, (b)GSDC/Ni1-1300-1, (c) GSDC/Ni2-1300-1 e (d)GSDC/Ni3-1300-1.	101
Figura 24. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura por detecção de elétrons secundários e retroespalhados, das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ (a)GSDC/Ni-1300-1SE, (b)GSDC/Ni-1300-1BSE, (c) GSDC/Ni1-1300-1SE e (d)GSDC/Ni1-1300-1BSE.	103
Figura 25. Difrátogramas de raios X dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ em função do solvente utilizado no tratamento solvotérmico e da inclusão da etapa de calcinação a $600^{\circ}\text{C}/1\text{h}$	104
Figura 26. Difrátogramas de raios X dos pós sintetizados em laboratório e de origem comercial.	105

Figura 27. Distribuição de tamanho dos aglomerados dos pós de (a) $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9} / \text{NiO}$ em função do solvente utilizado no tratamento solvotérmico e da inclusão da etapa de calcinação e (b)pós com dopagem apenas de samária ou gadolínia de origem comercial e sintetizados em laboratório.	106
Figura 28. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9} / \text{NiO}$ das sínteses: (a)GSDC/NiO-E, (b)GSDC/NiO-P, (c)GSDC/NiO-D e (d)GSDC/NiO-B.	108
Figura 29. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9} / \text{NiO}$ calcinados: (a)GSDC/NiO-EC600, (b)GSDC/NiO-PC600, (c)GSDC/NiO-DC600 e (d)GSDC/NiO-BC600.	109
Figura 30. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós GDC/NiO (a); GDC/NiO-p (b); SDC/NiO (c); SDC/NiO-p (d).	110
Figura 31. Isoterma de adsorção de N_2 a 77K das amostras GSDC-NiO-BC600, GSDC-NiO-EC600 e GSDC-NiO-PC600.	111
Figura 32. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9} / \text{NiO}$: (a) (SE)GSDC/NiO-EC600-1300, (b) (BSE) GSDC/NiO-EC600-1300.	112
Figura 33. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9} / \text{NiO}$: (a) (SE)GSDC/NiO-PC600-1300, (b) (BSE) GSDC/NiO-PC600-1300, (c) (BSE) GSDC/NiO-PC600-1300 (ampliada).	112
Figura 34. Resultados da análise de EDS-MEV das cerâmicas GSDC/NiO-EC600-1300: (a) Micrografia de MEV, (b) Espectro de EDS da área circulada em amarelo(a).	113
Figura 35. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfícies polidas e atacadas termicamente dos compósitos sinterizados a 1500°C por 1 hora. SDC/NiO-p (a); SDC/NiO (b); GDC/NiO-p (c); GDC/NiO (d).	114
Figura 36. Difrátogramas de raios X das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9} / \text{NiO}$ em função do solvente empregado no tratamento solvotérmico.	115
Figura 37. Micrografias ópticas das seções transversais do compósito SGDC/Ni2 reduzido a 900°C por: (a) 10 min, (b) 40 min e (c) 60 min.	118
Figura 38. Micrografias MEV das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras cerâmicas de NiO-SGDC sinterizadas a 1350°C após redução a	

900°C por 40min em aumento progressivo na interface de redução com a barra de escala de: (a) 200µm, (b)100µm e (c) 20µm.....	118
Figura 39. Difrátogramas de raios X dos compósitos sinterizados de SGDC / NiO, após redução a 900°C por 20, 40, 60 e 120 minutos.	119
Figura 40. Fração de níquel reduzido a 900°C na cerâmica SGDC-NiO obtida por coprecipitação (a) e perda de massa em função do tempo de redução em atmosfera de hidrogênio (b).	120
Figura 41. Densidade aparente do compósito NiO-SGDC em função do tempo de redução à 900°C em atmosfera de hidrogênio (a) e a porosidade do compósito em função do tempo de redução em atmosfera de hidrogênio (b).....	122
Figura 42. Curvas de perda de massa e fração de NiO reduzido a 900°C, obtidas por termogravimetria, dos compósitos sinterizados preparados a partir de pós sintetizados com e sem a presença de CTAB, em função do tempo de redução em atmosfera dinâmica de 4% H ₂ em balanço com Ar.	123
Figura 43. Curvas de perda de massa durante a redução obtidas por análise termogravimétrica das amostras de SGDC/NiO sinterizadas a 1350°C, produzidas com pós tratados em (a) Butanol e (b) Etanol.....	124
Figura 44. Curvas de perda de massa durante a redução obtidas por análise termogravimétrica em isotermas à 500, 600 e 700°C, das amostras de SGDC/NiO sinterizadas a 1350°C, produzidas com pós sintetizados em laboratório.	125
Figura 45. Micrografias ópticas das seções transversais do compósito NiO-SGDC-E reduzido a 700° C por: (a) 30 min, (b) 60 min e (c) 120 min.	126
Figura 46. Micrografias MEV das superfícies polidas das amostras do compósito de Ni-SGDC-B e Ni-SGDC-E da região reduzida após redução a 700°C.....	127
Figura 47. Densidade hidrostática do compósito NiO-SGDC (a) e a porosidade (b) do compósito, em função do tempo de redução em atmosfera de hidrogênio.....	128
Figura 48. Micrografias MEV das superfícies polidas das amostras dos compósitos (a) SDC-NiO, (b) GDC-NiO, (c) SDC-NiO-p e (d) GDC-NiO-p após redução.....	129
Figura 49. Densidade hidrostática dos compósitos NiSGDC e NiGDC sintetizados em laboratório e comerciais, em função do tempo de redução em	

atmosfera de hidrogênio (a) e a porosidade do compósito em função do tempo de redução em atmosfera de hidrogênio (b).	130
Figura 50. Condutividade elétrica em função da temperatura de medição dos compósitos de SGDC/NiO tratados termicamente em etanol, propanol e butanol antes da redução, medida em atmosfera de ar.....	131
Figura 51. Curvas de Arrhenius da condutividade elétrica dos compósitos de SGDC/NiO tratados termicamente em etanol, propanol e buranol antes da redução, medidas em atmosfera de ar.....	132
Figura 52. Condutividade elétrica em função da temperatura de medição dos compósitos de SGDC/Ni tratados termicamente em propanol e butanol, em atmosfera composta pela mistura 4% H ₂ + 96% Ar.	134
Figura 53. Condutividade elétrica em função da temperatura de medição dos compósitos de SGDC/Ni tratados termicamente em etanol, em atmosfera composta pela mistura 4% H ₂ + 96% Ar.....	134
Figura 54. Curvas de Arrhenius da condutividade elétrica dos compósitos de SGDC/Ni tratados termicamente em etanol, propanol e butanol, medidas em atmosfera composta pela mistura 4% H ₂ + 96% Ar.	136
Figura 55. Micrografias MEV das superfícies polidas das amostras do compósito de Ni-SGDC-BC600-1350 após redução, pela detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) retroespalhados (BSE).	137
Figura 56. Micrografias MEV das superfícies polidas das amostras do compósito de Ni-SGDC-EC600-1350 após redução, pela detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) retroespalhados (BSE).	137
Figura 57. Micrografias MEV das superfícies polidas das amostras do compósito de Ni-SGDC-PC600-1350 após redução, pela detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) retroespalhados (BSE).	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nomenclatura, temperatura de operação e aplicações das células a combustível.	12
Tabela 2. Surfactantes de uso comum e sua classificação.	56
Tabela 3. Características estruturais de algumas classes de surfactantes. '.....	57
Tabela 4. Codificação dos pós em função do uso do surfactante CTAB (Série 2)	85
Tabela 5. Codificação das pastilhas em função dos parâmetros de processamento	85
Tabela 6. Códigos dos experimentos de acordo com a síntese em função do tratamento realizado nos hidróxidos coprecipitados (Série 3).....	86
Tabela 7. Especificações dos pós comerciais empregados e sintetizados em laboratório.	87
Tabela 8. Valores de área de superfície específica dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ em função da relação molar metal/CTAB.	99
Tabela 9. Valores de densidade relativa das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$, em função da relação molar metal/CTAB, na etapa de síntese de pós.....	100
Tabela 10. Valores de área de superfície específica dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ em função do solvente utilizado no tratamento solvotérmico e da inclusão da etapa de calcinação.	107
Tabela 11. Densidade das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$	115
Tabela 12. Densidade aparente dos compósitos sinterizados por 1 hora pós de procedência comercial (p) e sintetizados em laboratório (lab).	116
Tabela 13. Valores de condutividade elétrica dos compósitos de Ni/SGDC tratados termicamente em butanol, propanol e etanol	132
Tabela 14. Valores de condutividade elétrica dos compósitos de Ni/SGDC tratados termicamente em butanol, propanol e etanol, após redução.....	136

Lista de símbolos

z	número de carga equivalente necessária para a formação de 1 mol de produto da reação
ΔG	variação da energia livre
F	constante de Faraday
E°	FEM da reação
R	constante dos gases
T	temperatura absoluta (Kelvin)
PO_{2c}	pressão parcial de O_2 no catodo
PH_{2a}	pressão parcial de H_2 no anodo
η	polarização
η_{ohm}	polarização ôhmica
η_{con}	polarização por concentração
η_{at}	polarização por ativação
Ce_{Ce}	íon de cério em sua posição na rede cristalina
Ce'_{Ce}	íon de cério ionizado negativamente em sua posição normal na rede cristalina
$V_o^{\bullet\bullet}$	vacância de íon oxigênio duplamente ionizada com cargas positivas
O_O^x	íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina
Gd'_{Ce}	substituição do íon Ce^{4+} por um íon Gd^{3+} na rede cristalina
K_{ps}	constante de produto de solubilidade
S	grau de supersaturação
a_A	atividade do cátion A em solução aquosa
a_B	atividade do cátion B em solução aquosa
C	concentração do soluto na supersaturação
C_{eq}	concentração dos solutos em equilíbrio
ΔC	“força motriz” para a precipitação
R^*	raio crítico de equilíbrio
R	raio da partícula
σ_{SL}	tensão superficial na interface sólido-líquido

v	volume atômico do soluto
K	constante de Boltzmann
ΔG^*	Energia de ativação para a formação de um aglomerado
R_N	taxa de nucleação homogênea
N	número de núcleos formados por unidade de tempo por unidade de volume
V	volume
r	raio do cristal
t	tempo
D	difusividade da espécie
Ω	volume molar
δ_i	espessura da camada sobre a qual a concentração muda
C_b	concentração volumétrica do soluto
C_i	concentração do soluto na vizinhança da superfície do cristal
γ	tensão interfacial
R_G	constante universal dos gases
G	taxa de crescimento
k_G	constante de taxa de crescimento
g	ordem do crescimento
$\lambda_{\text{máx}}$	comprimento de onda de absorção máxima
L_C	raio da esfera da micela
ρ_m	parâmetro de empilhamento das micelas
X_l	solubilidade do soluto em qualquer solvente
$\Delta\mu^i$	diferença de energia entre o estado associado e o dissociado de dois sistemas
a^+, a^-	raios iônicos dos íons carregados
z^+, z^-	íons
ϵ_0	constante dielétrica do vácuo
ϵ	constante dielétrica do meio
e	carga elementar do elétron
J	velocidade de nucleação
ν	número de íons
X	concentração da solução

ξ	densidade do sólido
V_m	massa molar do sólido na solução
E_a	Energia de ativação
ρ	densidade (g.cm^{-3})
M_s	Massa seca
M_u	Massa úmida
M_i	Massa imersa
$P(\%)$	Porosidade percentual das amostras
$\vec{E}$	campo elétrico
$\vec{J}$	densidade de corrente elétrica
ρ_e	resistividade elétrica
σ	condutividade elétrica
A	área da seção transversal do condutor
l	distância entre os dois pontos de medição
V	diferença de potencial aplicada

Lista de Siglas

FC	<i>Fuel Cell</i> (Célula a Combustível)
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i> (Célula a Combustível de Óxido Sólido)
YSZ	<i>Yttria Stabilized Zirconia</i> (zircônia estabilizada com ítria)
SDC	<i>Samarium Doped Ceria</i> (céria dopada com samário)
GDC	<i>Gadolinium Doped Ceria</i> (céria dopada com gadolínio)
SGDC/GSDC	<i>Samarium and Gadolinium Doped Ceria</i> (céria dopada com samário e gadolínio)
TPB	<i>Three Phase Boundary</i> (fase tripla reacional)
IT-SOFC	<i>Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell</i> (Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária)
CTAB	<i>Cetyl trimethylammonium Bromide</i> (Brometo de Hexadeciltrimetilamônio)
AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i> (Célula a Combustível de Eletrólito Alcalino)
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> (Célula a Combustível de Ácido Fosfórico)
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> (Célula a Combustível de Carbonato Fundido)
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> (Célula a Combustível de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons)
FEM	Força Eletromotriz
SSZ	<i>Scandia Stabilized Zirconia</i> (zircônia estabilizada com escândio)
LSGM	<i>Lanthanum Strontium Gallium Magnesium Oxide</i> (óxido de lantânio estrôncio gálio e magnésio)
LSM	<i>Lanthanum Strontium Manganite</i> (manganita de lantânio e estrôncio)
LSC	<i>Lanthanum Strontium Cobaltite</i> (cobaltita de lantânio e estrôncio)
LSCF	<i>Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite</i> (ferrita de lantânio estrôncio e cobalto)
BSCF	<i>Barium Strontium Cobalt Ferrite</i> (Ferrita de bário estrôncio e cobalto)
BSSCF	<i>Barium Strontium Samarium Cobalt Ferrite</i> (Ferrita de bário estrôncio samário e cobalto)

EDTA	<i>Ethylenediamine Tetraacetic Acid</i> (ácido etilenodiamino tetra-acético)
LSW	Lifshitz - Slyozov - Wagner
pH	Potencial Hidrogeniônico
DEA	Dietilenoamina
8YSZ	<i>Ytria 8 mol % Stabilized Zirconia</i> (zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria)
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry</i> (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente)
CMC	Concentração Micelar Crítica
LCD	<i>Liquid Cristal Display</i> (Tela de cristal líquido)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
DDAB	<i>Didecyldimethylammonium bromide</i> (brometo de diododecildimetilamônio)
DPB	<i>Dodecyl Pyridinium Bromide</i> (brometo de N-dodecil piridínio)
TOAB	<i>Tetraoctylammonium bromide</i> (brometo de tetraoctilamonio)
MPS	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane (3-metacriloxipropiltrimetoxisilano)
3-MPA	<i>3-Mercaptopropionic acid</i> (ácido 3-mercaptopropiônico)
TGA	Ácido tioglicólico
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
PIE	Ponto Isoelétrico
DRX	Difração de raios X
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
DC	<i>Direct Current</i> (corrente contínua)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
BET	Brunauer – Emmet – Teller – Método de determinação de área de superfície específica

CCCH	Centro de Células a Combustível e Hidrogênio
TG	Termogravimetria
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDS	Espectrômetro de Dispersão de Energia

1. INTRODUÇÃO

No relatório divulgado pela Secretaria Geral da Organização das Nações Unidas (ONU), resultante de discussões do painel sobre sustentabilidade global, intitulado “Resilient People, Resilient Planet: A Future Worth Choosing”¹, foi feito um convite a uma reflexão sobre o padrão de consumo dos 7 bilhões de habitantes do planeta. Segundo o documento, é necessário reconhecer que as mudanças necessárias para um desenvolvimento sustentável devem considerar os estilos de vida insustentáveis, padrões de produção e de bens de consumo e o impacto do crescimento populacional. É ressaltado neste documento que o crescimento de 7 bilhões para 9 bilhões de habitantes em 2040, resultará no aumento do número de consumidores de classe média em 3 bilhões nos próximos 20 anos com aumento exponencial na demanda por recursos. Em 2030 o mundo precisará de ao menos 50% a mais de alimentos, 45% a mais de energia e 30% a mais de água. O modelo de desenvolvimento global atual é insustentável, não só do ponto de vista das mudanças climáticas, que afetam aspectos humanos e planetários. A necessidade de integrar as dimensões de desenvolvimento econômico, social e ambiental já havia sido definida há 25 anos no relatório Brundtland (1987), com a introdução do conceito de “Desenvolvimento Sustentável” e de um novo paradigma para o crescimento econômico, igualdade social e sustentabilidade ambiental. Algumas das áreas prioritárias de ação para escolhas sustentáveis, segundo o relatório, incluem a gestão de recursos, uma revolução na agricultura, pesca e sistemas costeiros, tecnologia e energia, e cooperação internacional.^{1,2}

Apesar de todos os esforços adotados pela Convenção das Mudanças Climáticas das Nações Unidas e o Protocolo de Kyoto³, as emissões anuais de dióxido de carbono a partir de combustíveis aumentou em 38% entre 1990 e 2009, com um maior crescimento após o ano 2000. Em 2010 o nível de dióxido de carbono global atingiu 389 partes por milhão e está a caminho para exceder 450 partes por milhão nas próximas décadas. O Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP) concluiu que estas emissões levarão a um aumento de temperatura global entre 2,5 a 5 graus Celsius até o fim do século 21, colocando

milhões de vidas em risco devido à desnutrição, doenças, ondas de calor, desastres naturais e mudanças na distribuição geográfica de vetores de doenças infecciosas.^{1,4}

Apesar do aumento da emissão de carbono na atmosfera estar fortemente associado ao aumento da população mundial e melhoria da qualidade de vida em um grande número de centros urbanos, cerca de 1,3 bilhão de pessoas no mundo, ou seja, 20% da população mundial não tem acesso à eletricidade e 2,7 bilhões de pessoas dependem da biomassa para uso doméstico. Uma das metas de desenvolvimento do milênio é assegurar o acesso universal à eletricidade até 2030, e a Agência Internacional de Energia (IEA) estima que o custo para isso pode ser relativamente baixo, menos de 3% do investimento total de energia necessário até 2030. A Secretaria Geral da ONU abordou a questão do acesso à energia enfatizando a necessidade da melhora na eficiência de geração de energia, acesso universal a serviços de energia modernos e o aumento da proporção de fontes de energia renováveis.¹

A solução em resposta à necessidade de um desenvolvimento sustentável deve incluir a redução do uso de combustíveis fósseis e o aumento de fontes de energia provenientes das marés, Sol, vento, biomassa, geotérmicas e hidrogênio. Uma tecnologia limpa que utiliza o hidrogênio como fonte de energia é representada pelas Células a Combustível (*Fuel Cells* - FC).^{5,6,7}

As FCs são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica, pela combinação eletroquímica de um combustível gasoso, geralmente o hidrogênio, e um gás oxidante, como o oxigênio. Os gases são alimentados pelos eletrodos porosos, o ânodo e o cátodo e há um eletrólito condutor de íons. No processo há a formação e a eliminação de vapor de água como sub-produto e geração de calor. A Célula a Combustível fornece energia continuamente enquanto o combustível a alimentar. A principal vantagem da FC é a possibilidade de converter a energia química diretamente em energia elétrica com maior eficiência na conversão do que qualquer sistema que utiliza a combustão, com a mesma quantidade de combustível. A eficiência das FCs na conversão de combustível em eletricidade encontra-se na faixa de 50-70% e, com a utilização do calor gerado, pode atingir 90%. Por não operar pela queima de combustível, a FC não polui, e além disso, é um dispositivo silencioso, que não possui partes móveis e, portanto, é livre de vibrações.^{5,8,9,10}

A criação da primeira FC, em 1839, é atribuída à Sir William Grove, advogado e físico britânico. A célula operava em um processo reverso ao da eletrólise da água, ou seja, pela combinação dos gases hidrogênio e oxigênio. As FCs podem ser classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e as mais comuns são a de Ácido Fosfórico, Eletrólito Alcalino, Membrana Polimérica Trocadora de Prótons, Carbonato Fundido e Óxido Sólido. Muita atenção tem sido dada aos eletrólitos sólidos condutores de oxigênio pela potencial aplicação em Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC), e também como sensores de gás oxigênio.^{11,12,13,14}

As SOFCs têm uma ampla faixa de aplicações, que vão desde geração centralizada em escala de MW, passando por aplicações localizadas de 100kW para geração distribuída, chegando até escalas de geração domésticas de 10kW.^{15,16}

Os combustíveis utilizados nas SOFCs têm seus requisitos dependendo da aplicação a que se destinam e podem variar desde hidrogênio, passando pelo metano até diesel. A maioria das SOFCs trabalha somente com hidrogênio, e aquelas que podem utilizar outros combustíveis, ainda funcionam melhor com o hidrogênio. Esta desconexão entre as propriedades do combustível desejado e o disponível, além do custo, tem limitado a comercialização das SOFCs.^{6,15}

As SOFCs são constituídas essencialmente por 4 componentes, o eletrólito, anodo, catodo e o interconector. As Células a Combustível de Óxido Sólido são tipicamente operadas em temperaturas entre 500-1000°C. Entre os eletrólitos sólidos, a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) tem sido a mais estudada. Todavia, este material necessita de temperaturas da ordem de 1000°C para operação devido à baixa condutividade iônica em temperaturas inferiores. A alta temperatura representa uma barreira para a comercialização da YSZ como eletrólito, pois limita a escolha de interconectores e dificulta a sua implantação. Os eletrólitos à base de céria despertam muita atenção como alternativa para a YSZ, por possuírem condutividade elétrica superior à YSZ em temperaturas menores que 800°C. As dopagens com Sm_2O_3 e Gd_2O_3 (*SDC – samaria doped ceria*, *GDC – gadolinia doped ceria* e *SGDC – samaria and gadolinia doped ceria*) são identificadas por alguns autores como sendo as que propiciam maiores valores de condutividade elétrica entre os óxidos à base de céria.^{17,18} Entretanto, para utilizar a céria como eletrólito, os materiais do eletrodo devem ser compatíveis e ter um

desempenho adequado. A função do eletrólito é permitir o transporte dos íons oxigênio da interface do eletrólito com o catodo para a interface com o anodo. A função do catodo, que geralmente é constituído pelo compósito de óxido de manganês com estrôncio e lantânio (LaSrMnO_3) e zircônia (ZrO_2) estabilizada com ítria (Y_2O_3), é facilitar a redução das moléculas de oxigênio para íons de oxigênio transportando elétrons para a interface catodo/eletrólito e permitir a difusão de gases. A função do anodo, que é o objeto de estudo deste trabalho, é facilitar a oxidação do combustível e transportar os elétrons para a interface com o interconector. Como interconector, é utilizado normalmente o cromito de lantânio dopado com estrôncio, mas em temperaturas menores, o foco tem sido dado para os aços inoxidáveis.^{15,19,20,21,22,23}

Um material a ser utilizado como anodo deve possuir as seguintes propriedades: alta condutividade elétrica para reduzir as perdas ôhmicas; atividade eletroquímica suficiente para reduzir a polarização por ativação, que é relacionada à reação química do anodo; e a microestrutura adequada reduz a polarização por concentração, relacionada à difusão do reagente ou produto das reações do anodo.^{15,20}

A funcionalidade do anodo requer que ele seja operado em um ambiente de alta temperatura em contato com o combustível, inclusive com impurezas e produtos de oxidação, e em contato com outros materiais como o eletrólito, necessitando ter alta estabilidade e vida útil, e eficiência. A estabilidade deve considerar a integridade estrutural em toda a faixa de temperatura em que o componente é exposto, desde a temperatura de sinterização, a temperatura de operação e a ciclagem térmica. A compatibilidade entre os materiais deve considerar a ausência de reações no estado sólido, interdifusão dos componentes constituintes ou reações que produzam camadas que possam interferir na funcionalidade do anodo. Um conjunto de parâmetros de processo e propriedades deve ser observado, como a taxa retração na sinterização, a expansão térmica para minimizar as tensões mecânicas durante as variações de temperatura durante a operação da célula.^{15,23}

Os materiais compósitos de céria dopada com terras raras e óxido de níquel são os mais adequados a ser utilizados como anodos de Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (IT-SOFC), por serem compatíveis com os eletrólitos à base de céria dopada e possuírem condutividade

mista, ou seja, boa condutividade iônica em temperaturas próximas a 500°C e boa condutividade eletrônica. A condutividade global da cerâmica é altamente dependente da sua microestrutura, que por sua vez, é definida pelas condições de síntese e processamento.²⁴

Os anodos à base de céria possuem algumas vantagens importantes em relação aos anodos convencionais de Ni, como por exemplo a habilidade de suportar a oxidação e evitar a deposição de carbono a partir de combustíveis compostos por hidrocarbonetos. Entretanto, abaixo de 700°C a condutividade eletrônica da céria dopada não é alta o suficiente para garantir a coleta da corrente da célula. A alternativa é, então, utilizar anodos porosos de materiais compósitos de céria dopada como parte cerâmica e níquel metálico. Esta estratégia vantajosa ocorre devido ao aumento da fase tripla reacional (TPB – *Three-phase boundary*), que é a região onde ocorrem as reações eletroquímicas. A escolha da céria dopada no lugar da zircônia estabilizada com ítria se deve também à maior compatibilidade de coeficientes de expansão térmica entre o compósito Ni-SGDC e o eletrólito de SGDC.¹⁵

Na literatura, os estudos mais recentes publicados indicam que não há solubilidade do Ni em CeO₂, como em Datta et al.²⁵, após sinterização a 1400°C. Hrovat et al.²⁶ encontraram que não há solubilidade da fase NiO em CeO₂ e nem de CeO₂ em NiO nos sinterizados a 1200°C. Entretanto, alguns autores obtiveram NiO em solução sólida com CeO₂, como em Pound et al.²⁷, com proporção de 10% de Ni, nos materiais sinterizados a 1500°C.

A performance eletroquímica dos compósitos depende amplamente da sua microestrutura, a qual se torna mais crítica quando as células utilizam o anodo como suporte, devendo ter uma espessura de centenas de micrômetros. A melhor performance eletroquímica do anodo acontece com uma distribuição uniforme e homogênea de pequenos grãos de níquel e também dos poros que permitem a percolação dos gases.^{28,29} A síntese química de pós de NiO-SGDC, como a coprecipitação, permite a obtenção de pós nanométricos com uma distribuição uniforme e homogênea de ambas fases. Os compósitos de Ni-SGDC são obtidos pelo tratamento térmico dos compostos NiO-SGDC em atmosfera redutora (comumente por redução “in situ” durante a primeira operação da célula). A redução no volume é convertida em poros dentro da matriz de céria dopada. A

microestrutura também é importante para evitar a coalescência dos grãos de Ni no processo de sinterização e durante a operação da célula.^{15,30}

Além do processo convencional de mistura de pós de materiais cerâmicos do óxido de níquel e do material eletrólito os materiais compósitos dos anodos podem ser preparados também por outros métodos de síntese via úmida. O propósito da síntese direta dos materiais compósitos para anodo é melhorar a homogeneidade do metal catalisador e a distribuição da fase do eletrólito, para reduzir a temperatura de sinterização do compósito e aumentar a performance e estabilidade do eletrodo. Uma outra consideração a ser feita a respeito da síntese dos pós compósitos é o efeito do processamento do pó na microestrutura e distribuição de fases.²⁹

A cérta e o óxido de níquel podem ser obtidos pela decomposição térmica de sais precursores na forma de oxalatos, nitratos, hidróxidos, carbonatos e sulfatos, que são produzidos mais comumente pelas técnicas de síntese dos pós por via úmida, como o método sol-gel, coprecipitação e reação por combustão. As técnicas que utilizam soluções como reagentes de partida fornecem um meio eficiente de produzir pós com alta pureza, partículas nanométricas e, conseqüentemente, alta área de superfície específica, favorecendo a sinterização pela elevada reatividade das partículas.^{30,31}

As reações para a síntese de óxidos podem ser divididas em duas categorias: aquelas que produzem o óxido diretamente e aquelas que produzem o melhor precursor que se decompõe em um processo térmico posterior. Em qualquer um dos casos, partículas monodispersas de óxidos frequentemente requerem um aditivo que atue como dispersante e previna a aglomeração das partículas.³⁰

Nos casos onde a calcinação dos pós é necessária, a aglomeração será inevitável. A coprecipitação de cátions metálicos na forma de carbonatos, bicarbonatos ou oxalatos seguida por subsequente calcinação e decomposição é um método comum para a produção de nanopartículas de óxidos cristalinos. A calcinação invariavelmente leva à aglomeração, ou em altas temperaturas, à agregação ou sinterização. Apesar disso, os precursores na forma de hidróxidos nanoparticulados, carbonatos e oxalatos decompõem-se relativamente em baixas temperaturas, em torno de 400°C. Assim, a aglomeração e a agregação podem ser minimizadas.³⁰

Na síntese por precipitação, inicialmente prepara-se uma solução contendo os cátions de interesse na proporção desejada, a qual é adicionada a um agente precipitante ou submetida a mudanças na temperatura ou pressão, para diminuir o limite de solubilidade e propiciar a precipitação, que ocorre pela nucleação e crescimento das partículas. A velocidade de adição dos reagentes e a temperatura de reação devem ser controladas para que o processo seja reproduzível, possibilite a obtenção de pós livres de impurezas e apresentem reatividade elevada e homogeneidade quanto à composição química, forma e tamanho de partículas. A cristalização dos pós geralmente ocorre por calcinação em temperaturas superiores a 400°C, mas o tratamento hidrotérmico em autoclave também tem sido sugerido para reduzir a temperatura de operação para 120-350°C. O meio utilizado pode ser apenas água ou uma combinação com inorgânicos, orgânicos, ácidos ou bases.^{30,32,33}

A utilização de sínteses em meio aquoso, como a coprecipitação, permite a obtenção de materiais cerâmicos compósitos homogêneos em escala atômica, além da formação de partículas com formas controladas dependendo do agente precipitante e condições de concentração dos reagentes, pH, temperatura e velocidade de reação.²⁴

A síntese solvotérmica é um processo que envolve a utilização de um solvente orgânico ou inorgânico em autoclave, sob pressão autógena entre 10-30 atm gerada por temperaturas de 100 a 250 °C. A utilização do butanol na síntese solvotérmica, comparado com a síntese hidrotérmica, diminui a formação de aglomerados fortes, devido à ausência da água que forma ligações de pontes de hidrogênio e hidroxilas de forma irreversível. Estas condições favorecem a velocidade de crescimento das partículas em direções preferenciais, possibilitando a formação de partículas em formas de nanocubos, nanobastões, nanotubos e nanoplacas. A forma das partículas pode ser também alterada com a associação do uso do surfactante CTAB (cetyltrimethylammonium bromide - brometo de hexadeciltrimetilamonio) na precipitação, que atua na nucleação, crescimento da partícula, coagulação e floculação.^{33,24,34}

Os diversos processos de síntese observados na literatura para as cerâmicas à base de céria utilizadas para diversas aplicações, abrangem, dentre outros métodos, a coprecipitação com diversos agentes precipitantes em condições variadas, o uso de surfactantes e as sínteses hidrotérmicas e

solvotérmicas de forma independente. As diferentes rotas de síntese visam melhorar as propriedades catalíticas, óticas, mecânicas e elétricas da céria pura ou dopada. Todos os métodos de obtenção são adequados para a preparação de compósitos, desde que sejam adotadas condições otimizadas de síntese.

A originalidade presente neste trabalho de doutorado consistiu na utilização do surfactante CTAB, simultaneamente com o estudo do tratamento solvotérmico com diferentes tipos de solvente em diferentes condições na síntese de material compósito e o estudo da redução dos mesmos em atmosfera de hidrogênio, para posterior utilização como anodos de IT-SOFC.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo o estudo das etapas de síntese, processamento cerâmico e redução do óxido de níquel contido em compósitos à base de céria dopada com samária e gadolínio, visando aplicação como anodo de célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC). Para esta finalidade, inicialmente foram definidas as condições de síntese dos pós cerâmicos pela rota de coprecipitação de hidróxidos de cério, samário, gadolínio e níquel, variando-se a concentração dos reagentes (cloretos metálicos, precipitante e surfactante CTAB) e condições de tratamento solvotérmico em meio de propanol, etanol e butanol. A eficiência do processo de síntese desenvolvido foi verificada pela avaliação das características físicas e químicas dos pós obtidos, sinterabilidade e microestrutura dos compósitos, comparada com as características de pós de origem comercial e dos respectivos compósitos sinterizados. Também são objetivos do estudo a avaliação da taxa de redução do óxido de níquel contido nesses materiais, a comparação das rotas de síntese e processamento na microestrutura e nas propriedades elétricas dos compósitos reduzidos.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo são abordados aspectos relevantes publicados na literatura relacionados à síntese e processamento de materiais cerâmicos, que foram utilizados como fundamentos para o desenvolvimento deste trabalho.

3.1. Conceito de Células a Combustível

Com o aumento da população e o crescimento da economia, a demanda de energia está se tornando maior e é esperado um aumento muito maior que uma ordem de magnitude em 2050, enquanto a demanda de energia primária tem uma previsão de aumento em 1,5 a 3 vezes. A atual fonte de energia no mundo depende principalmente de combustíveis fósseis que estão relacionados com problemas ambientais como o aquecimento global, poluição do ar, chuva ácida, destruição da camada de ozônio, destruição de florestas e emissão de substâncias radioativas. Devido ao aquecimento global, que é causado pela emissão de gases estufa, como o CO_2 , a temperatura global na superfície aumentou a uma taxa de $0,6^\circ\text{C}$ no último século, e esta tendência aumentou significativamente nos últimos 25 anos. Portanto, o desenvolvimento de novas tecnologias de geração de energia se tornará cada vez mais importante. Neste cenário, as Células a Combustível têm atraído muito interesse, por causa das diversas vantagens sobre os sistemas de geração de energia elétrica convencionais, incluindo a alta eficiência, confiabilidade, modularidade, flexibilidade de combustíveis e muito baixos níveis de emissão de gases SO_x e NO_x .⁵

A tecnologia das Células a Combustível (SOFCs) tem um grande potencial na geração de energia limpa e geração de energia eficiente. Entretanto, a utilização mais ampla das SOFCs não foi alcançada devido ao custo associado à

fabricação das células, ao custo dos materiais e da manutenção. Para aumentar a competitividade das SOFCs, a diminuição da temperatura para valores intermediários de cerca de 500-800 °C é uma das principais metas na pesquisa das SOFCs atualmente. O maior desafio é o desenvolvimento de materiais com perdas ôhmicas e por polarização aceitáveis para manter atividade eletroquímica em temperaturas mais baixas.³³

A origem das Células a Combustível remonta à metade do século XIX, cujo princípio foi descrito primeiramente por Sir William Grove em 1839. Até o momento, muitos tipos de Células a Combustível foram desenvolvidos. De acordo com as características do eletrólito, as Células a Combustível podem ser divididas em cinco grupos, chamadas de Célula a Combustível Alcalina (*Alkaline Fuel Cell* – AFC), Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell* – PAFC), Célula a Combustível de Carbonato Fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell* – MCFC), Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons (*Proton Exchange membrane Fuel Cell* – PEMFC) e Célula a Combustível de Óxido Sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* – SOFC). As características dos diferentes tipos de Células a Combustível estão sintetizadas na Tabela 1. A AFC foi a primeira Célula a Combustível a ser implementada e utilizada principalmente em aplicações aeroespaciais devido à alta eficiência. O custo de produção deste tipo de tecnologia é bastante alto e por isso não apresentam grande interesse. O maior avanço em Células a Combustível ocorreu nas PAFCs.^{35,36,37}

Mais de 200 unidades de PAFC foram implementadas em plantas de geração de energia elétrica. Entretanto, um grande problema para a comercialização da PAFC é o alto custo. A MCFC é considerada particularmente adequada para geração de energia eficiente em larga escala, devido à alta temperatura do gás de exaustão, que pode ser usado em cogeração. Recentemente, a PEMFC tem atraído a atenção como fonte potencial de energia primária com aplicações em transporte. A SOFC possui muitas vantagens e tem se tornado bastante competitiva comercialmente.^{33,38}

Tabela 1. Nomenclatura, temperatura de operação e aplicações das células a combustível.³³

Tipo	Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Combustível	Oxidante	Eficiência (%)
AFC	Hidróxido de potássio	50-200	H ₂ , hidrazina	O ₂ , ar	50-55
PAFC	Ácido fosfórico	160-210	H ₂	O ₂ , ar	40-50
MCFC	Sais fundidos como carbonatos e nitratos	630-650	H ₂ , CO, CH ₄	O ₂ , CO ₂ ar	50-60
PEMFC	Membrana polimérica trocadora de prótons	50-80	H ₂	O ₂ , ar	40-50
SOFC	Cerâmicas como YSZ e céria dopada	600-1000	H ₂ , CO, CH ₄	O ₂ , ar	45-60

3.2 Células a Combustível de Óxido Sólido

Há muitas vantagens associadas às SOFCs, e suas diversas aplicações possíveis ainda não foram exploradas. Isto porque os custos associados com a fabricação das SOFCs, materiais e manutenção ainda é muito alto para ser competitivo com a atual e madura tecnologia das plantas de geração de energia elétrica, como as hidrelétricas. Para acelerar a comercialização da tecnologia das SOFCs, o custo deve ser dramaticamente reduzido. Esta tecnologia, para ser economicamente competitiva deve ter um custo máximo de U\$800/kW a U\$400/kW. O desafio requerido para a redução de custo do empilhamento da célula a combustível é que ele não seja maior que um quinto do custo do sistema. Adicionalmente, a estabilidade na operação das SOFCs deve ser aumentada. Para a geração de energia estacionária, a taxa de degradação da célula deve ser menor que 1% por 1000 h de operação. Esta taxa sugere que o tempo de vida da célula deve ser de no mínimo 50000h. Para satisfazer esses requisitos, necessita-se a otimização dos materiais das células, da síntese dos materiais, das técnicas de fabricação, da configuração e projeto do empilhamento.³⁹

As partes principais dos sistemas das SOFCs são os empilhamentos, que são construídos a partir de células unitárias, interconectores, selantes e outros componentes auxiliares da célula. Como parte mais importante das SOFCs, a célula unitária é tipicamente composta de um anodo compósito, um catodo poroso de um óxido, com um eletrólito denso entre eles, conforme ilustrado na Figura 1⁵⁻¹³. Para fornecer resistência mecânica suficiente, o anodo, o catodo ou o eletrólito deve servir como suporte, e a célula correspondente é chamada de SOFC suportada pelo anodo, suportada pelo catodo e suportada pelo eletrólito, respectivamente⁹.

Figura 1. Esquema de uma SOFC

3.3 Fundamentos eletroquímicos da SOFC

A SOFC é um dispositivo que converte a energia química de um combustível gasoso diretamente em eletricidade. Diferente das baterias convencionais, a SOFC não requer recarga e pode ser operada pelo tempo em que for alimentada pelos gases combustível e oxidante. No anodo, o gás H_2 é oxidado e a reação que ocorre é a seguinte⁴⁰:

Onde o subscrito “a” e “e” representam anodo e eletrólito, respectivamente. No catodo ocorre a reação:

Onde o subscrito “c” representa o catodo. A reação global na SOFC é:

A força eletromotriz (FEM) da SOFC pode ser descrita pela equação de Nernst ¹²:

$$E_r = -\frac{\Delta G}{zF} \quad (5)$$

Onde z é o número de carga equivalente necessária para a formação de 1 mol de produto da reação (4), o valor de z é 4. ΔG é a variação da energia livre; e F é a constante de Faraday. O ΔG da reação (4) depende da pressão parcial dos reagentes e produtos nos eletrodos. Assim, a FEM da reação (4) pode ser escrita como¹²:

$$E_r = E^o + \frac{RT}{4F} \ln PO_{2(c)} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{PH_{2(a)}}{PH_2O_{(a)}} \quad (6)$$

Onde E^o é a FEM da reação (4) no estado padrão, R é a constante dos gases, T é temperatura absoluta, $PO_{2(c)}$ é a pressão parcial de O_2 no catodo, e $PH_{2(a)}$ e $PH_2O_{(a)}$, são a pressão parcial de H_2 e H_2O no anodo, respectivamente. A FEM na temperatura de 1273 K é cerca de 1 V para a SOFC operando com hidrogênio puro e ar. As quedas de potencial e corrente ocorrem devido às polarizações ou

sobrepotencial. A polarização total da SOFC, η , é composta por três termos: polarização ôhmica η_{ohm} , polarização por concentração, η_{con} e polarização por ativação do eletrólito η_{at} .

$$\eta = \eta_{ohm} + \eta_{con} + \eta_{at} \quad (7)$$

A polarização ôhmica ocorre devido à resistência ôhmica dos eletrodos e eletrólito, e a resistência dos contatos entre os eletrodos e o eletrólito. A polarização por concentração é a soma das polarizações por concentração no anodo e no catodo e é causada pela baixa taxa de transferência de massa entre a fase gasosa e a tripla fase reacional (TPB). A polarização por ativação da célula é a soma das polarizações por ativação no anodo e no catodo e causada pela baixa velocidade das reações eletrocatalíticas (transferência de carga) nos eletrodos. A polarização total depende dos materiais dos eletrodos, do eletrólito, do projeto da célula e da temperatura de operação. A performance e rendimento podem ser melhorados pela redução da polarização. A polarização não pode ser eliminada, mas pode ser reduzida pelo aprimoramento dos materiais da célula, pela modificação do projeto da célula, das interfaces e otimizando a microestrutura dos eletrodos⁴¹.

3.4 Materiais da SOFC

As SOFCs são fabricadas a partir de pós de materiais cerâmicos ou compósitos. A performance das células também é bastante próxima quando a forma de processamento é semelhante. A otimização dos processos de síntese para tais materiais é de suma importância. O método convencional de reação no estado sólido de síntese de materiais das SOFCs requer altas temperaturas de calcinação e temperaturas de sinterização, que é prejudicial para a microestrutura. As várias rotas por via úmida de síntese têm permitido recentemente, o desenvolvimento de processos de obtenção de pós de óxidos submicrométricos e nanométricos⁴².

3.4.1. Eletrólito

O eletrólito deve satisfazer numerosos requisitos, incluindo o rápido transporte iônico, condução eletrônica insignificante e estabilidade termodinâmica em uma larga faixa de temperaturas e de pressão parcial de oxigênio. Além disso, a expansão térmica do material do eletrólito deve ser compatível com a dos eletrodos e de outros materiais que compõem a Célula, ausência de volatilização de componentes, propriedades mecânicas adequadas e a ausência de interação com os materiais dos eletrodos nas condições de operação da célula^{43,44,45}.

As soluções sólidas de óxidos condutores com estrutura cristalina tipo fluorita são as mais investigadas como eletrólitos, com potencial uso em SOFC, como por exemplo as soluções sólidas à base de ZrO_2 . Os óxidos CaO , MgO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 e outros óxidos de terras raras como Nd_2O_3 , Sm_2O_3 e Yb_2O_3 são utilizados como dopantes e estabilizantes. Entre eles, o Y_2O_3 é o mais utilizado. Entretanto, a YSZ (ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3) possui baixa condutividade em temperaturas de operação abaixo de $800^\circ C$ e não são adequadas para utilização em IT-SOFCs. Uma forma de resolver este problema é utilizar espessuras menores do eletrólito de YSZ. Uma menor distância para os íons de oxigênio atravessar permite aos filmes finos do eletrólito de YSZ ter uma menor resistência e perdas ôhmicas em temperaturas intermediárias. Várias tentativas têm sido feitas para desenvolver filmes eletrólitos, incluindo a deposição eletroquímica de vapor⁴⁶ (*Electrochemical vapor deposition* - EVD), *spray* de plasma⁴⁷, *spray* pirólise⁴⁸ e o método sol-gel⁴⁹.

Xu et al.⁵⁰ obtiveram filmes finos de $10\mu m$ depositados em substratos de óxido de níquel e céria dopada com samária (SDC) utilizando a técnica de “*spin coating*”. A densidade de potência obtida foi de 535 mW/cm^2 na temperatura de $750^\circ C$ e uma voltagem em circuito aberto de $1,08V$ a $700^\circ C$ com hidrogênio umidificado (3% H_2O) como combustível e ar como oxidante. A condutividade elétrica do eletrólito obtida foi de aproximadamente $2 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$. Cai et al.⁵¹ obtiveram um maior valor de condutividade com a zircônia estabilizada com escândio (SSZ), entretanto, com um custo relativamente alto. A condutividade do SSZ é de cerca de $0,1\text{ S/cm}$ a $600^\circ C$. Uma outra dificuldade é estabilizar a fase cúbica de alta condutividade em toda a faixa de temperatura de operação da

célula. Politova et al.⁵² investigaram o sistema escândia-ítria-zircônia como material eletrólito de IT-SOFC e encontraram que a $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ codopada com ítria elimina as transições para fase beta de baixa condutividade, mantendo a fase cúbica de alta condutividade tipo fluorita.

A Céria (CeO_2) dopada com óxidos de metais alcalinos e óxidos de terras raras são os materiais tradicionais mais promissores para IT-SOFCs⁵³. Estes apresentam alta condutividade iônica pura em altas pressões parciais de oxigênio⁵⁴. As condutividades da $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ (GDC) e $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ (SDC) ($x=0,1-0,25$) em 700°C são semelhantes aos valores da YSZ a 1000°C . Recentemente, considerável esforço tem sido direcionado para IT-SOFCs baseados em eletrólitos de filmes finos de céria dopada. Doshi et al.⁵⁵ divulgaram uma densidade de potência máxima de $140\text{mW}/\text{cm}^2$ a 500°C utilizando H_2/ar de uma SOFC com eletrólito de espessura de $30\mu\text{m}$ constituído por $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$. A célula suportada no anodo foi produzida pela técnica de deposição de fita (*tape casting*) de multi-camadas. Xia et al.⁵⁶ fabricaram um eletrólito em filme fino de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ com espessura de $30\mu\text{m}$ pelo método de serigrafia (*screen-printing*) que apresentou uma densidade de potência máxima de $188\text{mW}/\text{cm}^2$ a 500°C utilizando mistura de H_2/ar em uma SOFC com anodo de Ni-SDC e catodo de $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ - (SSC)-SDC. Xia et al.⁵⁷ desenvolveram uma técnica de prensagem a seco baseada na espuma de pó $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ para fabricar o filme fino de eletrólito com espessura de $8\text{-}26\mu\text{m}$. Com um anodo de Ni-GDC e um catodo de SSC-GDC, os autores atingiram resultados comparáveis ao trabalho anterior.

Leng et al.⁵⁸ produziram o eletrólito na forma de filme fino de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ com espessura de $10\mu\text{m}$ suportado pelo anodo compósito de Ni- $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,95}$ *in situ* por reação no estado sólido de céria e gadolína. A voltagem de circuito aberto da célula é $0,86\text{V}$ em temperatura de 600°C e $0,95\text{V}$ a 500°C . Com o catodo compósito de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (LSCF)-GDC os autores encontraram uma performance otimizada da célula com a densidade de potência máxima de 578, 358 e $167\text{ mW}/\text{cm}^2$ nas temperaturas de 600, 550 e 500°C , respectivamente.

O maior obstáculo no uso dos óxidos à base de céria como eletrólito das SOFCs é a condução eletrônica causada na céria dopada em baixas pressões

parciais de oxigênio devido à redução parcial do Ce^{4+} a Ce^{3+} . Para superar este problema, diversos sais inorgânicos de óxidos, incluindo o cloreto de céria dopada e o carbonato de céria dopada, têm sido desenvolvidos. Comparados com o eletrólito de céria dopada, os eletrólitos compósitos de cloreto e carbonato de céria dopada não têm somente maior condutividade iônica, mas também apresentam maior número de transferência iônica em faixas de temperaturas intermediárias. Avaliações de estabilidade iniciais também indicam que estes eletrólitos possuem boa estabilidade química.^{59,60,61}

Dentre os novos materiais eletrólitos em desenvolvimento está o baseado em galato de lantânio. Este material difere dos antigos eletrólitos por possuir uma rede cristalina do tipo perovskita (ABO_3) ao invés da rede tipo fluorita (AO_2). A rede cristalina do tipo perovskita é mais fechada que a rede fluorita, mas a condutividade do galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio ($\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$, ou LSGM) é maior que o dos eletrólitos de zircônia dopada. O LSGM apresenta condutividade eletrônica insignificante, boa estabilidade química em ampla faixa de pressões parciais de oxigênio e condutividade iônica de cerca de 0,1 S/cm em temperatura de 750°C, conforme trabalho de Huang et al.⁶²

Para as SOFCs com condução de íons oxigênio como a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), o catodo funciona como catalisador para redução eletrocatalítica de oxigênio molecular a íon oxigênio pelo fornecimento de elétrons que são transferidos do anodo, enquanto o anodo catalisa a oxidação do combustível com íons oxigênio que são difundidos do catodo através do eletrólito com a simultânea retirada de elétrons que são transportados através de um circuito externo para o catodo. Estes elétrons podem ser utilizados para produzir trabalho quando um equipamento é conectado. O eletrólito é um condutor iônico puro, tipicamente um condutor de íons oxigênio.⁵⁻¹³

No estado da arte das SOFCs há o eletrólito composto por YSZ, cujas células são operadas em temperaturas de cerca de 1000 °C. Nestas altas temperaturas, a cinética de reação dos eletrodos é aumentada e há diminuição da resistência ôhmica do eletrólito. Entretanto, a sinterização e reações de fases entre os componentes da célula são aceleradas com o aumento da temperatura

de reação. A operação em temperaturas intermediárias de 500-800 °C oferece a possibilidade de escolha de materiais metálicos de baixo custo, como os aços inoxidáveis como interconectores das SOFCs e como materiais estruturais. Por outro lado, a redução na temperatura de operação da célula diminui as reações no estado sólido entre os componentes da célula. Mas se a temperatura diminui, o aumento da resistência eletroquímica no eletrólito e nos anodos é frequentemente observado. Como resultado, as SOFCs convencionais que usam um eletrólito fino de YSZ e catodo de manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM) ofereceriam uma densidade de potência baixa, tornando-as menos atrativas para o uso prático.⁹⁻¹⁹

3.4.1.1 A céria dopada

O óxido de cério (CeO_2) puro e estequiométrico possui a estrutura do tipo do fluoreto de cálcio (fluorita), conforme Figura 2, com grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$ em toda faixa de temperatura da ambiente ao ponto de fusão. A céria pura possui coloração amarela pálida, provavelmente devido à transição de elétrons Ce(IV)-O(-II) . A estrutura da céria é conhecida por tolerar uma considerável redução sem apresentar mudança de fases, especialmente em temperaturas elevadas. O CeO_{2-x} é azul e se torna quase preto quando extremamente não-estequiométrico. A cor do CeO_2 é também bastante sensível à presença de outros lantanídeos. Uma pequena quantidade quanto 0,02% de Pr resulta em uma cor marrom-amarelada devido às transições $\text{Ce}^{4+} - \text{Pr}^{3+}$.^{19,63}

Quando o CeO_2 é reduzido a CeO_{2-x} , defeitos são formados com a formação do Ce^{3+} , que de acordo com a notação de Kröger e Vink, é escrita como Ce'_{Ce} , pois o Ce^{3+} possui uma carga negativa comparada com a rede normal. Estes defeitos substitucionais com carga negativa são balanceados por vacâncias de íon oxigênio $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$, duplamente ionizadas com cargas positivas⁶³.

Assim, processo de redução da céria pode ser escrito como:

Figura 2. Estrutura do tipo fluorita exibida pela céria¹⁹

As vacâncias de oxigênio podem também ser introduzidas pela dopagem com outros óxidos metálicos com valências menores, como pela dissolução do Gd_2O_3 :

onde, Ce_{Ce}^x representa o íon de cério na sua posição normal da rede cristalina, Gd_{Ce}' representa a substituição do íon Ce^{4+} por um íon Gd^{3+} , O_o^x representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina, e $V_o^{\bullet\bullet}$ é a vacância de oxigênio duplamente ionizada.⁶⁴

As maiores condutividades para a céria dopada têm sido atribuídas para o Sm^{3+} e o Gd^{3+} como dopantes.^{65,66,67}

As características dos dopantes mais efetivos estão relacionadas com o raio iônico do aditivo e a rede do hospedeiro. Kim⁶⁸ propôs o conceito de raio iônico crítico para o dopante, que é o raio ideal que o dopante deveria ter que fornece o mesmo parâmetro de rede do eletrólito sem dopagem. O raio iônico crítico para um dopante trivalente na céria é 1,038 Å. Entretanto, tanto a dopagem da céria com Gd^{3+} ou o Sm^{3+} permitem maior condutividade iônica que a dopagem com o Y^{3+} . O dopante que melhor se aproxima de ambos, do raio iônico

do Ce^{4+} (0,97 Å) ou do raio iônico crítico na céria é o Y^{3+} (1,019 Å), comparado ao do Gd^{3+} (1,053 Å) e do Sm^{3+} (1,079 Å). Entretanto, há discrepâncias quanto às causas da relação entre as propriedades do dopante e a condutividade iônica. Kilner⁶⁹ sugeriu que a melhor forma de avaliar a relativa incompatibilidade do dopante e do hospedeiro seria comparar o parâmetro da rede cúbica do óxido hospedeiro e o parâmetro de rede pseudo-cúbico do correspondente óxido do dopante. Desta forma, explica-se o fato de o Gd^{3+} e o Sc^{3+} serem excelentes dopantes na céria e na zircônia, respectivamente.

Segundo alguns autores, a dopagem da céria com mais de um dopante aumenta a condutividade iônica do eletrólito. Ralph et al.^{70,71} estudaram o efeito da adição de outros óxidos na condutividade da céria dopada com gadolínia com composições de $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (M = Ca, Fe, Pr; x = 0,09; 0,10; 0,18; 0,19; 0,20 e y = 0,01; 0,02). Pequenas quantidades de adição de óxidos aumentam significativamente a condutividade do contorno de grão comparado com a céria dopada apenas com gadolínia.

3.4.2 Catodo

Os materiais dos eletrodos devem apresentar uma alta atividade catalítica para as reações químicas e eletroquímicas desejadas. A microestrutura dos eletrodos deve exibir um grande número de sítios ativos para reação. Todos os materiais componentes devem apresentar estabilidade química nas condições de operação da célula. A compatibilidade entre os diferentes materiais inclui um comportamento de expansão e retração térmica bem ajustado, compatibilidade química e boa adesão nas interfaces como requisitos a serem considerados.⁷²

O desenvolvimento de materiais catódicos com alta performance eletroquímica e alta estabilidade tornou-se uma tarefa imprescindível para a comercialização da tecnologia da IT-SOFC. As perdas por sobrepotencial na reação de redução do O_2 são relativamente altas na SOFC utilizando a tecnologia de eletrólitos de filmes finos. Entre os materiais catódicos utilizados, os materiais com estrutura do tipo perovskita – particularmente o tipo ABO_3 , no qual a posição A é geralmente um metal de terras raras e a posição B é um metal de transição –

tem aumentado em número por exibir condutividade mista (iônica e eletrônica). A presença da condutividade mista iônica e eletrônica em óxidos tem sido considerada altamente vantajosa para o uso como catodo em SOFC. Portanto, considerável esforço tem sido direcionado no desenvolvimento deste tipo de catodo para IT-SOFC. Entre os materiais mais estudados está o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), devido à sua alta estabilidade e alta atividade catalítica para redução do oxigênio em altas temperaturas. O LSM é predominantemente um condutor eletrônico com condutividade de íons oxigênio insignificante. Quando a temperatura de operação é reduzida, a performance do material diminui rapidamente, o que não é desejável para uma IT-SOFC. Para superar este problema, consideráveis melhoramentos nos catodos à base de LSM têm sido feitos para operação na faixa de temperatura de 600-800°C. Cita-se o uso de catodos com duas fases ou por melhorias na microestrutura do catodo. A co-dopagem do LSM, como por exemplo com a estequiometria $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3)$, permite ao material a habilidade de catalisar a redução do oxigênio e boa compatibilidade química com eletrólitos à base de céria.⁷³

Chen et al.⁷⁴ investigaram sistematicamente o material catódico $\text{Ln}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Sm}$ ou Nd) como material para o catodo em IT-SOFC utilizando a síntese de reação no estado sólido. Os autores obtiveram compostos com fase única e estrutura cristalina ortorrômbica. Todos os óxidos apresentaram alta condutividade elétrica em temperaturas intermediárias e o $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ apresentou a maior condutividade nas temperaturas medidas. Do ponto de vista da co-sinterização, o $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ possui boa compatibilidade química com o eletrólito de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$. O $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ apresentou os menores valores de sobrepotencial na faixa de temperatura de 500-800°C. Entretanto, uma grande incompatibilidade na expansão térmica entre os óxidos com estrutura do tipo perovskita e o GDC foram observados, que é o obstáculo para a aplicação prática dos materiais à base de GDC na SOFC.

O $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC) é um candidato promissor para catodo de SOFC que opera em temperatura intermediária, pois é um óxido com estrutura do tipo perovskita com alta condutividade eletrônica e alta condutividade iônica. A

substituição do cátion trivalente (La) por um divalente (Sr) resulta em vacâncias em ar e forma condutores mistos (condutores iônicos e eletrônicos). As vacâncias de oxigênio fornecem o caminho para os íons de oxigênio através do material do eletrodo. Portanto, em um determinado sobrepotencial catódico, o fluxo de oxigênio através do material do eletrodo deve ser aumentado. Entretanto, este material é quimicamente incompatível com eletrólitos de YSZ, devido aos produtos de reação pouco condutores, como o $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ou SrZrO_3 . A condutividade elétrica destes zirconatos é de 2 a 3 ordens de grandeza menores que a do YSZ e, portanto, devem ser evitados para prevenir as altas perdas ôhmicas. Entretanto, estima-se que o problema de compatibilidade não seja tão grave quando eletrólitos de céria são utilizados.⁷⁵

Dusastre et al.⁷⁶ observaram as resistências interfaciais de 0,6 e $0,1\Omega\cdot\text{cm}^2$ nas temperaturas de 590 e 690°C, respectivamente, para o catodo $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (LSCF) contendo 30% em massa de GDC sobre o eletrólito de GDC. A resistência interfacial tão baixa quanto $0,2\Omega\cdot\text{cm}^2$ em cerca de 600°C pode ser encontrada com catodos compósitos de LSF/GDC por melhorias na microestrutura e composição. O Fe é substituído por Co para reduzir o coeficiente de expansão térmica que diminui com o aumento da quantidade de Fe.

Shao et al.⁷⁷ divulgaram que um novo material catódico para IT-SOFC, o $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ (BSCF), quando incorporado a uma célula com filme fino de céria dopada, permitiu que fossem atingidas altas densidades de potência de 1010 e 402mW/cm² em temperaturas de 600 e 500°C, respectivamente, quando a célula é operada com hidrogênio umidificado e ar. O BSCF também é um óxido com estrutura cristalina do tipo peroviskita e apresenta performance eletroquímica satisfatória em células com configuração de câmara única e de duas câmaras. Li et al.⁷⁸ doparam o BSCF com Sm no sítio A da estrutura peroviskita ABO_3 , e prepararam o material catódico $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})\text{Sm}_{0,1}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSSCF). Os autores encontraram valores de resistência do catodo de BSSCF foram menores que o do catodo de BSCF. Na temperatura de 550°C os valores de resistência para catodos de BSSCF e de BSCF foram de 1,54 e $2,33\Omega\cdot\text{cm}^2$, respectivamente. No teste de performance da célula unitária composta por BSSCF/SDC/NiO-SDC, as densidades de potência máxima obtidas foram 268,

442, 681 e 820 mW/cm² nas temperaturas de 500, 550, 600 e 650°C, respectivamente.

3.4.3 Anodo

Os metais de transição são os melhores candidatos para materiais a serem utilizados como anodo das SOFC devido à suas altas atividades catalíticas e alta estabilidade em atmosferas redutoras. Com relação à taxa de oxidação do H₂, os anodos metálicos podem ser classificados da seguinte forma⁷⁹:

Considerando a volatilidade, a estabilidade química, a atividade catalítica e custo, o níquel é o melhor candidato a anodo metálico. Entretanto, a diferença entre o coeficiente de expansão térmica de metais e o eletrólito cerâmico evita o seu uso como camadas porosas, pois eles tendem a se destacar do eletrólito durante o ciclo térmico, causando o grande aumento da resistência do eletrodo. Uma solução para resolver este problema e manter a alta performance em temperaturas intermediárias é adicionar o material eletrólito condutor iônico ao anodo. Isto porque a área ativa do eletrodo da SOFC, a tripla fase reacional (*Three Phase Bondary* – TPB), onde o eletrodo, o eletrólito e a fase gasosa se encontram (Figura 3), influencia significativamente a performance. Esta área ativa deve ser aumentada quando o anodo contendo o metal e material do eletrólito são fabricados. Os anodos compósitos fornecem outras vantagens incluindo melhor resistência à sinterização e coeficiente de expansão térmica compatível com a do eletrólito, que aumentam o tempo de vida da célula. Assim, o Ni/YSZ se tornou o material anódico convencional e é adequado ao eletrólito de YSZ. Os materiais compósitos para anodo Ni/SDC e o Ni/GDC foram desenvolvidos para utilização com os materiais anódicos à base de céria.^{80,81,82}

Figura 3. Esquema de uma tripla fase reacional (TPB) de um anodo de céria dopada/Ni. Adaptado.⁸³

Em um material compósito, a TPB existe nas posições em que as partículas de níquel e SGDC se conectam. O eletrólito de SGDC se estende para o anodo pela matriz de SGDC do anodo. A extensão da TPB define a espessura da zona de reação eletroquímica, pois os íons de oxigênio não podem se difundir além do condutor iônico. As partículas de níquel servem para catalisar a oxidação do combustível e para coletar a corrente.⁸⁰⁻⁸³

A flexibilidade no uso de combustíveis é uma das maiores vantagens das SOFCs em relação aos demais tipos de Células a Combustível. Em uma SOFC o combustível é oxidado no anodo poroso e em seguida reage com íons de oxigênio, provenientes do eletrólito. Portanto, os materiais do anodo devem ser eletrocataliticamente ativos, condutores iônicos e eletrônicos. No estado da arte de materiais anódicos, a zircônia estabilizada com ítria – níquel (Ni-YSZ) é o compósito mais amplamente utilizado devido à alta atividade catalítica e condutividade elétrica. No compósito anódico, o níquel fornece a atividade catalítica desejada e a condutividade eletrônica, enquanto a YSZ fornece a condutividade de íons oxigênio e ajusta o coeficiente de expansão térmica. Os anodos de Ni-YSZ possuem excelente performance eletroquímica quando se utiliza gás hidrogênio como combustível, comparado com anodos constituídos por

outros materiais. Entretanto, os anodos de Ni-YSZ perdem eficiência pela deposição de carbono e enxofre provenientes de combustíveis hidrocarbonetos e destruição da estrutura, causada pelas reações de óxido-redução e aglomeração das partículas de níquel. Para aumentar a resistência dos anodos de Ni-YSZ à deposição de carbono e envenenamento por enxofre, muitos esforços têm sido feitos utilizando-se a adição de óxidos de outros elementos. Em comparação, muito menos atenção tem sido dada ao aumento da resistência à degradação estrutural.⁸⁴

Quando a SOFC é operada a altas temperaturas, o níquel no anodo é oxidado a NiO ao ser exposto a uma atmosfera oxidante por acidente ou devido a um excesso de exposição ao combustível. O NiO será reduzido a Ni quando a atmosfera normal no anodo for restaurada. Este ciclo redox é acompanhado por uma mudança no volume de mais de 60%, que gera uma sobre tensão no anodo. Repetidos ciclos de oxidação-redução resultam em uma instabilidade dimensional, trincas e desintegração da célula. A operação em altas temperaturas causam mudanças microestruturais no Ni-YSZ como o crescimentos das partículas de NiO. As reações no anodo de Ni-YSZ ocorrem somente nas linhas de contato entre o Ni e o YSZ, isto é, na tripla fase reacional (TPB – *triple phase boundaries*), onde elétrons, íons de oxigênio e gases combustíveis encontram-se. A coalescência das partículas de Ni devido à sinterização contínua, durante a operação da célula, reduz a extensão da TPB e a condutividade eletrônica do anodo. Consequentemente a atividade eletrocatalítica do anodo é reduzida e compromete a performance da célula.³⁹

Para aumentar a resistência dos anodos de Ni-YSZ à óxido-redução, um método alternativo de impregnação por solução foi adotado por Zhang et al.⁸⁵. O método a úmido foi efetivo na preparação de anodos e catodos de alta performance, comparado com o método convencional por sinterização. Entretanto, as partículas de níquel ainda estavam suscetíveis às instabilidades causadas pela aglomeração, levando à degradação da estrutura do anodo e redução da performance. O MgO foi co-impregnado com o NiO para formar um anodo de (Ni,Mg)O + YSZ, com o propósito de estabilizar a microestrutura e aumentar a performance eletroquímica dos anodos compósitos à base de Ni. A otimização da carga de impregnação, a evolução da microestrutura e a

performance eletroquímica dos anodos impregnados foram divulgados, em comparação com o anodo convencional de Ni-YSZ. Os autores concluíram que a carga de impregnação de NiO é de 40% em massa, e a mínima resistência de polarização é 1,40, 0,71 e 0,6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 700, 750 e 800 °C, respectivamente, devido ao aumento da tripla fase reacional (TPB) e à condutividade que promove o processo de transferência de carga da reação de oxidação de H_2 . O anodo convencional de Ni-YSZ é menos sensível à corrente de polarização a 200 mA cm^{-2} , entretanto, essa resistência de polarização é muito maior que aquela dos anodos impregnados. A impregnação de (Ni, Mg)O aumenta a durabilidade e a habilidade de óxido-redução em 800 °C, com uma resistência de polarização baixa de 0,3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ após 48 horas de corrente de polarização e de 0,71 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ após 10 ciclos de óxido-redução. A adição de Mg diminui o potencial de redução das partículas de (Ni, Mg)O, melhora a performance eletroquímica e a resistência de óxido-redução dos ciclos, que são atribuídos à microestrutura que consiste em partículas de Ni de escala nanométrica distribuídas na superfície do suporte pré-sinterizado de YSZ. A aglomeração das finas partículas de Ni é suprimida pelo (Ni,Mg)O não reduzido no anodo.

Nos anodos convencionais de Ni-YSZ, o MgO foi considerado como um aditivo para estabilizar as partículas de níquel contra a sinterização e promover a reforma de hidrocarbonetos^{86,87,88}. Os resultados indicaram que a reforma de hidrocarbonetos e de biogás foi melhorada e a microestrutura do anodo foi estabilizada pela adição do MgO. Quanto à performance eletroquímica, Shiratori et al.⁸⁷ observaram a degradação pela adição do MgO devido ao aumento na resistência ôhmica do material anódico. Entretanto, Phongaksorn et al.⁸⁸ divulgaram um aumento na densidade de potência para uma célula com a adição de MgO a um anodo composto à base de níquel devido a uma redução da polarização do anodo, mesmo com o aumento da resistência ôhmica do anodo.

Gil et al.⁸⁹ estudaram a influência da quantidade de níquel nos compósitos de Ni-GDC na condutividade elétrica para produzir uma microestrutura otimizada. Os pós de Ni-GDC (50/50, 45/55 e 40/60% massa) foram preparados pelo método de síntese de complexantes poliméricos utilizando o etilenoglicol como um álcool solúvel polimerizado em água. Após aquecimento, um compósito ultrafino de óxido de níquel homogeneamente disperso na matriz cerâmica de GDC foi obtido.

Após a sinterização dos compósitos de NiO-GDC a 1350°C em diferentes intervalos de tempo e redução em atmosfera de N₂ 90%-H₂ 10%, a microestrutura apresentou uma distribuição uniforme de partículas porosas metálicas de níquel cercadas por espaços vazios microporosos com porosidade total de 20 a 25%. As propriedades elétricas dos compósitos de Ni-GDC sinterizados a 1350°C por 2h foram estudadas por espectroscopia de impedância na faixa de temperatura de 500 a 700°C, em atmosfera de argônio. Os compósitos de Ni-GDC apresentaram comportamento metálico em toda a faixa de temperatura estudada, indicando uma microestrutura uniforme de grãos finos, na qual o contato entre as partículas de Ni-Ni foram predominantes. A função da fase de níquel no material compósito é atuar como um eletrocatalisador para a oxidação do hidrogênio e fornecer ao anodo uma alta condutividade elétrica. Para satisfazer estas condições, a fase de Ni deve ser contínua, neste caso, os grãos de níquel devem atuar como um meio metálico contínuo permitindo a migração dos elétrons através do material. Isto requer uma microestrutura apropriada que depende da distribuição dos grãos no compósito e um valor limiar de conteúdo de Ni, que é considerado pelos autores o limite entre uma condução essencialmente iônica e essencialmente eletrônica localizado em cerca de 29% de NiO em volume. Uma forma simples de verificar a continuidade da fase de níquel é medir a condutividade elétrica do compósito. De acordo com as medidas de impedância, todas as amostras foram condutoras eletrônicas. Os valores de condutividade elétrica relativamente altos a 700°C, próximos à condutividade do níquel metálico puro (70 S/m a 700°C), provaram que a fase de níquel foi contínua. A dependência da condutividade (σ) em relação à temperatura pode ser descrita pela equação de Arrhenius: $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{E_a/RT}$. As energias de ativação (E_a) para as amostras contendo 40, 45 e 50% em massa de Ni foram de 4,73, 3,81 e 3,15 kJ/mol. A condutividade elétrica da amostra diminuiu com o aumento da temperatura, que é característica de um condutor metálico puro, conforme observado na Figura 4.

Figura 4. Curvas de Arrhenius para a condutividade elétrica dos compósitos de Ni-GDC.⁸⁹

A dependência do componente da resistividade em relação à temperatura se deve ao aumento das vibrações térmicas e de outras irregularidades do retículo (por exemplo, lacunas), os quais servem como centros de espalhamento de elétrons, com o aumento da temperatura.⁹⁰

3.4.4 Interconector

O interconector é outro componente importante da SOFC, que separa o anodo e o catodo para evitar a mistura direta do combustível e o oxidante. Além disso, o interconector funciona como coletor de corrente. Como o interconector é exposto a ambas atmosferas, extremamente redutora do anodo e à atmosfera altamente oxidante do catodo, ele deve ter alta estabilidade química. Para assegurar a coleta de corrente eficientemente, é necessário manter a alta condutividade eletrônica em ambas atmosferas redutora e oxidante. As perovskitas dopadas de LaCrO_3 são os materiais do estado da arte para interconectores em SOFCs de altas temperaturas. Recentemente, os aços

inoxidáveis têm sido propostos como alternativa para interconectores em SOFCs de temperatura intermediária (IT-SOFCs) devido ao custo e benefícios de processamento. Entretanto, o uso de aços inoxidáveis apresenta sérios problemas que levam à degradação do empilhamento, principalmente no lado do catodo. Estes problemas incluem a oxidação dos aços pelo ar e a volatilização do Cr, resultando em envenenamento do catodo por Cr. Para superar essas questões, a superfície do interconector metálico exposto à atmosfera do catodo tem depositada uma fina e densa camada de cobertura condutora por técnicas avançadas.⁹¹

3.5. Síntese de materiais cerâmicos

A reação no estado sólido é frequentemente adotada para a preparação de compostos cerâmicos por causa do baixo custo de produção e simplicidade. Muitos pesquisadores têm empregado as reações no estado sólido para sintetizar óxidos utilizados nas IT-SOFCs. As principais desvantagens incluem a alta temperatura de calcinação, baixa homogeneidade dos componentes, falta de controle da distribuição do tamanho das partículas, baixa área de superfície específica e produtos com baixa sinterabilidade. Para superar estas desvantagens, diversas técnicas de sínteses químicas têm sido exploradas para a preparação desses óxidos, conforme observado na literatura. Estes métodos são caracterizados pela mistura homogênea em escala atômica de materiais na forma de pós nanométricos, que superam a barreira de difusão e asseguram baixas temperaturas de síntese. Além disso, o tamanho, a forma das partículas e a área de superfície podem ser controladas. Entre as diversas técnicas de síntese, a síntese por combustão, coprecipitação, sol-gel, complexantes poliméricos, métodos hidrotérmicos e solvotérmicos são de interesse particular devido à simplicidade, versatilidade e fácil para aumentar a escala. Algumas dessas rotas de síntese serão abordadas. Outras rotas de síntese mais recentes também são utilizadas como spray pirólise, auto-montagem dirigida e o processo de aquecimento por microondas.²⁹

3.5.1 A síntese sol-gel

O processo de síntese por sol-gel é uma rota bastante atrativa que parte de precursores moleculares e formam uma rede polimérica de óxidos por meio de reações inorgânicas. Este processo apresenta muitas vantagens, incluindo alta pureza de fases, boa homogeneidade na composição e alta área superficial dos pós resultantes.²⁹ O material eletrólito de SOFC $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ na forma de pó foi produzido por Célérrier et al.⁹² utilizando o processo sol-gel. Inicialmente o $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é dissolvido em uma mistura de etanol e ácido acético para produzir uma solução transparente que permanece inalterada ao ser armazenada em condições ambientes. O tetraetilortosilicato (TEOS) é adicionado à solução sob agitação e posteriormente mantido em repouso para a hidrólise e polimerização. Sob aquecimento, a decomposição dos géis secos ocorre em diversas etapas e atinge a decomposição final em 600°C. As diferentes etapas podem ser associadas com a eliminação de água e decomposição de compostos orgânicos. Consequentemente, os géis de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ são aquecidos em ar na temperatura de 600°C por 4h para remoção de água e compostos orgânicos. Os pós amorfos obtidos são então calcinados em temperatura de 1000°C.

3.5.2 Método dos complexantes poliméricos (Pecchini)

Quando os sais são misturados com um ácido hidrocarboxílico, por exemplo o ácido cítrico e o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), para complexar ou polimerizar em um processo sol-gel, a síntese é chamada em particular de método dos complexantes poliméricos. O processo de complexação polimérica envolve duas reações químicas básicas: (1) a complexação ou quelação entre íons metálicos e os quelantes (2) a poliesterificação de complexos com poliálcool, como por exemplo, o etileno glicol. As reações de complexação e a poliesterificação mantém a mesma homogeneidade de sais metálicos em solução no gel. Esta reação de polimerização forma estruturas tridimensionais e minimiza a segregação de cátions.²⁹ A vantagem deste método é a alta pureza

que pode ser obtida e o bom controle sobre a composição dos pós resultantes. Wang et al.⁹³ utilizaram o método dos precursores poliméricos para produzir o LSM utilizando como precursores o $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e o $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ nas proporções estequiométricas, preparados em soluções separadas e então misturadas. Uma quantidade adequada de ácido cítrico é adicionada às misturas que são mantidas em banho de água a 80°C com agitação constante por 1h. Uma quantidade adequada de surfactante é adicionada para promover a reação. O valor de pH da solução é ajustado para o nível requerido com ácido nítrico e o NH_4OH . A solução dos precursores é mantida em banho de água a 80°C até que a etapa de gelatinização esteja completa. Os géis são então secos nas temperaturas de 120 e 250°C em sequência. Os pós ultrafinos de LSM são obtidos por calcinação do gel seco em temperatura de 800°C por 5h.

Bonturim et al.⁹⁴ obtiveram o $\text{Ba}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{Co}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{3-d}$ (BSCF), utilizado como catodo de IT-SOFCs, pelo método dos citratos-EDTA. Os autores utilizaram como reagentes o $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, o $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, EDTA, ácido cítrico e amônia para a obtenção de particulados cerâmicos homogêneos, com estrutura cristalina cúbica do tipo perovskita e estequiometria desejada. Este método de síntese possibilita o controle de parâmetros tais como o tamanho de cristalito e forma dos aglomerados, mediante o ajuste das condições de síntese, como o pH do meio reacional.

3.5.3 Síntese por combustão

No processo de síntese por combustão, glicina e uréia são os combustíveis mais frequentemente usados. A vantagem da glicina e da uréia é que eles podem formar complexos estáveis com íons de metais durante a remoção de água. As cinzas do óxido resultante após a combustão são geralmente compostas por partículas muito finas, na estequiometria desejada, em uma estrutura ligada em rede. Este processo produz pós de óxidos com boa homogeneidade em sua composição em pequenos intervalos de tempo, entretanto, aglomerados são facilmente formados. A síntese da perovskita $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ como material para catodo da IT-SOFC é um exemplo do processo de preparação utilizado por Bansal et al.⁹⁵ Os nitratos dos metais $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ são empregados como precursores metálicos e também agentes oxidantes. Quantidades estequioméricas dos nitratos dos metais são preparadas e misturadas em uma solução aquosa. Uma quantidade calculada de glicina em solução é lentamente adicionada na solução contendo os metais sob agitação constante. A glicina age como agente complexante para cátions metálicos de vários tamanhos, devido ao grupo carboxila em uma extremidade e um grupo amina em outra extremidade. O processo de complexação aumenta a solubilidade dos íons metálicos e ajuda a manter a homogeneidade por prevenir a precipitação seletiva. A solução resultante é então aquecida em uma placa aquecedora para evaporar a água. Após a completa remoção da água, um gel transparente é obtido. Este gel é transferido para um recipiente refratário pré-aquecido em temperatura entre 300 a 400°C. O gel dilata e então entra em autoignição para iniciar uma altamente exotérmica, autossustentada reação de combustão. Em seguida, este processo converte os materiais precursores em um pó fino de óxidos complexos. A glicina age como combustível durante o processo de combustão, sendo oxidada pelos íons dos nitratos. A evolução dos gases durante a combustão ajuda na formação de finos pós cerâmicos por limitar o contato entre as partículas.

Yoshito et al.⁹⁶ sintetizaram o óxido de níquel - zircônia estabilizada com ítria (NiO-YSZ), utilizado como material anódico de SOFC, pelo método de combustão envolvendo a decomposição do nitrato metálico-uréia, para a obtenção de pós nanocristalinos de NiO-YSZ. Os pós foram obtidos a partir da mistura dos sais de nitrato, dissolvidos em água, juntamente com a uréia, de maneira a obter-se uma relação em porcentagem de massa entre NiO e YSZ de 56:44 e aquecidos em uma manta aquecedora até a temperatura de 400°C. Neste estágio, todo o líquido é eliminado e, com o contínuo aquecimento, são formados flocos finos, que se expandem com a rápida liberação de um grande volume de gases. A partir deste ponto ocorre a combustão, formando-se aglomerados porosos. Os autores demonstraram que é possível obter pós com uma larga faixa de área de superfície, forma e cristalinidade em função da relação sal de nitrato/uréia. Quanto maior o excesso de combustível, menor a área de superfície e mais cristalinos são os pós.

3.5.4 Síntese por coprecipitação^{97,98}

Muitos materiais cerâmicos com propriedades e aplicações específicas são sintetizados pelo método de coprecipitação. As reações de coprecipitação envolvem a simultânea ocorrência de nucleação, crescimento, coalescência e processo de aglomeração. Estes processos são difíceis de serem isolados e por isso os mecanismos da coprecipitação não são completamente compreendidos.

As reações de coprecipitação tendem a exibir as seguintes características: (i) os produtos da reação de precipitação são geralmente espécies pouco solúveis formadas sob condições de alta supersaturação. (ii) Tais condições irão definir que a nucleação será o processo principal da precipitação e o grande número de pequenas partículas serão formadas. (iii) Processos secundários como o “Ostwald ripening” ou amadurecimento de Ostwald, e a agregação, afetam o tamanho, forma e as propriedades dos produtos, como porosidade, reatividade e fator de empacotamento dos pós. O processo de mistura, velocidade de adição dos reagentes e agitação da solução também devem ser consideradas na morfologia e distribuição do tamanho das partículas.

Quando o produto contém um ou dois elementos químicos, a precipitação pode ocorrer simultaneamente. Em sistemas ternários e quaternários o processo pode se tornar mais complexo, com muitas espécies sendo precipitadas ao mesmo tempo, e por isso o termo “coprecipitação”. A indução da precipitação de um dos componentes, entretanto, não garante que o produto será homogêneo e monodisperso. O processo de nucleação e crescimento governa o tamanho e forma das partículas. Ao iniciar-se a precipitação, muitos pequenos cristais começam a se formar (nucleação), mas eles tendem a se agregar para formar partículas mais estáveis termodinamicamente (crescimento).

O modelamento teórico matemático não é foco deste trabalho, entretanto, fornece conceitos fundamentais sobre a precipitação para o entendimento das relações entre os parâmetros de síntese como concentração dos reagentes, o meio de reação e o tamanho das partículas e aglomerados.

3.5.4.1 Conceitos teóricos sobre a precipitação⁹⁸⁻¹⁰²

A simples reação de adição para a formação de um eletrólito A_xB_y pode ser expressa da seguinte forma:

A relação de equilíbrio entre o produto e os reagentes é expressa pela constante de produto de solubilidade, K_{ps} :

$$K_{ps} = (a_A)^x (a_B)^y \quad (12)$$

Onde a_A e a_B são as atividades do cátion A e do ânion B em solução aquosa. Os valores de K_{ps} tendem a ser baixos para muitos hidróxidos, carbonatos, oxalatos em solução aquosa. A precipitação pode ser induzida por outros parâmetros como a temperatura e a concentração dos reagentes.

O principal fator para a ocorrência da precipitação é o grau de supersaturação, S, dado por:

$$S = \frac{a_A a_B}{K_{ps}} \quad (13)$$

Onde a_A e a_B são as atividades dos solutos A e B, e K_{ps} é a constante de produto de solubilidade. Alternativamente, $S=C/C_{eq}$ onde C e C_{eq} são as concentrações dos solutos na supersaturação e em equilíbrio, respectivamente. A literatura frequentemente se refere à diferença $\Delta C=C-C_{eq}$ como “força motriz” para a precipitação. A nucleação começa em uma solução supersaturada e existe um raio crítico de equilíbrio, R^* :

$$R^* = \frac{\alpha}{\Delta C} \quad (14)$$

O termo α é dado por:

$$\alpha = \left(\frac{2\sigma_{SL}}{kT \ln S} \right) \nu C_{\infty} \quad (15)$$

Onde σ_{SL} é a tensão superficial na interface sólido-líquido, ν é o volume atômico do soluto, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, e S é a supersaturação.

As partículas nucleadas com $R > R^*$ continuarão a crescer, enquanto aquelas com $R < R^*$ se dissolverão. A energia livre de ativação para a formação de um aglomerado é dada por:

$$\Delta G^* = \frac{4\pi\sigma_{SL}R^{*2}}{3} = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3\nu^2}{3k^2T^2 \ln^2 S} \quad (16)$$

Para condições estacionárias, a taxa de nucleação homogênea, R_N , é:

$$R_N = \left(\frac{dN}{dt} \right) \frac{1}{V} = A \exp \left[\frac{-(\Delta G^*)}{kT} \right] \quad (17)$$

Onde N é o número de núcleos formados por unidade de tempo por unidade de volume, V , e A é um fator pré exponencial da faixa de 10^{25} a $10^{56} \text{ s}^{-1}\text{m}^{-3}$. Combinando as duas equações anteriores:

$$R_N = A \exp \left[- \frac{16\pi\sigma_{SL}^3\nu^2}{3k^2T^3 \ln^2 S} \right] \quad (18)$$

A equação anterior mostra que R_N é uma função exponencial de S . Consequentemente R_N se torna insignificante quando certa supersaturação crítica S^* é alcançada.

O processo de crescimento das partículas precipitadas pode ser limitado pela difusão ou pela reação. A maior parte das reações de precipitação são limitadas pela difusão. Os gradientes de concentração e temperatura são fatores predominantes para a velocidade de crescimento à medida que as espécies são transportadas para a superfície da partícula por longas distâncias por transferência de massa. O balanço de massa atravessando a superfície de um cristalito esférico é dado por:

$$\frac{dr}{dt} = D\Omega\left(\frac{1}{\delta} + \frac{1}{r}\right)(C_b - C_i) \quad (19)$$

Onde r é o raio do cristal, t é o tempo, D é a difusividade da espécie, Ω é o volume molar, e δ_i é a espessura da camada sobre a qual a concentração muda de C_b , a concentração volumétrica do soluto, para C_i , a concentração do soluto na vizinhança da superfície do cristal.

A relação entre a concentração da espécie e o tamanho do cristal é estabelecida pela equação de Gibbs-Thomson:

$$C_e(r) \cong C_\infty \left[\frac{1 + 2\Omega\gamma}{R_g T r} \right] A \quad (20)$$

Onde γ é a tensão interfacial, R_g é a constante universal dos gases, T é a temperatura, e C_∞ é uma constante.

A relação entre a taxa de crescimento G , e a razão de supersaturação, S , pode ser expressa por:

$$G = \frac{dL}{dt} = k_G S^g \quad (21)$$

Onde k_G é a constante de taxa de crescimento e g é a ordem do crescimento.

A coalescência, também conhecida como “Ostwald ripening”, é o fenômeno no qual pequenas partículas são consumidas pelas partículas maiores durante o processo de crescimento. Este comportamento é previsto pela equação 19, que

estabelece que a solubilidade das partículas aumentam com a diminuição do tamanho das mesmas. O tratamento matemático deste processo foi desenvolvido por Lifshitz e Slyozov, e também independentemente por Wagner. O modelo combinado atualmente é chamado de teoria LSW.⁹⁷

A precipitação de um hidróxido metálico $M(OH)_n$ pode ser descrito como¹⁰¹:

Onde n é a valência do íon metálico na solução. A constante de solubilidade K_{ps} do $M(OH)_n$ é:

$$K_{sp} = [M^{n+}][OH^-]^n \quad (23)$$

$$\log K_{sp} = \log[M^{n+}] + n \log[OH^-] \quad (24)$$

$[M^{n+}]$ e $[OH^-]$ são as concentrações, em mol.L^{-1} , de M^{n+} e OH^- na solução, respectivamente. O produto iônico da água a 25°C em pressão ambiente é 10^{-14} .

$$-\log[H^+] - \log[OH^-] = pH + pOH = 14 \quad (25)$$

Então, a equação 23 pode ser reescrita da forma:

$$\log K_{sp} = \log[M^{n+}] - 14n - n \log[H^+] \quad (26)$$

$$\log[M^{n+}] = -\log K_{sp} + 14n - npH \quad (27)$$

3.5.4.2 Aplicação do método de precipitação na obtenção de materiais para SOFC

A rota química por coprecipitação é um processo simples para obtenção de pós de óxidos pouco aglomerados. Fu et al.¹⁰² obtiveram a cerâmica de céria dopada com samária para ser utilizada como eletrólito de IT-SOFC. O método consiste na dissolução em água destilada de quantidades estequiométricas de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, seguida pela sua adição em solução de NH_4OH . A precipitação começa a ocorrer em um certo valor de pH. O precipitado resultante é filtrado sob vácuo e lavado várias vezes com água e etanol, respectivamente. Então, o precipitado é seco em temperatura de 125°C em estufa. O pó hidratado se decompõe em um óxido policristalino ao aquecê-lo em temperaturas acima de 600°C por 2h. A oxidação da Ce^{3+} a Ce^{4+} acontece neste estágio.

Arakaki et al.¹⁰³ sintetizaram pós de composição $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}$ pelas rotas de síntese por coprecipitação de hidróxidos, carbonatos e oxalatos. O efeito do tratamento hidrotérmico foi avaliado para pós precipitados com hidróxido de amônio. Foi utilizado como matérias-primas, concentrados de terras raras contendo 90% em massa de CeO_2 e outro contendo 51% de Sm_2O_3 e 30% de Gd_2O_3 , ambos provenientes do processamento da monazita. Os resultados obtidos mostraram que os pós calcinados na faixa de temperatura entre 450 e 800°C apresentam elevada área de superfície específica ($90\text{-}150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e estrutura cristalina cúbica tipo fluorita da céria, indicando a formação da solução sólida. Observou-se, por microscopia eletrônica de varredura, que a forma das partículas e dos aglomerados é função do tipo de agente precipitante. A síntese por coprecipitação de hidróxidos seguida pelo tratamento hidrotérmico demonstrou ser uma rota promissora para cristalização, em baixas temperaturas (200°C), de nanopós à base de céria, mantendo-se elevados os valores de área de superfície específica (cerca de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Cerâmicas com densificação superior a 95% da densidade teórica foram obtidas em menores temperaturas de sinterização (1400°C), quando comparadas às provenientes de pós cristalizados por calcinação.¹⁰⁴

A escolha do valor de pH é determinada pela complexidade do agente precipitante. Quando o ácido oxálico e NH_4OH são usados como precipitantes da céria, o pH ótimo é 6,5. O dobro da quantidade molar de NH_4OH é necessário para neutralizar a solução de ácido oxálico. Em valores de pH entre 6,5 e 6,7, Van Herle et al.¹⁰⁵ e Tadokoro et al.¹⁰⁶ sintetizaram com sucesso pós de céria dopada com ítria usando a técnica de coprecipitação de oxalatos.

Pós de céria nanocristalina ou pós de céria dopada têm sido sintetizadas utilizando-se diversos agentes precipitantes, como o hexametenotetramina^{107,108,109}, dietilenoamina (DEA)¹¹⁰, NH_4OH ²⁴, hidrazina¹¹¹, ácido fórmico¹¹², uréia¹¹², carbonato de amônio¹¹³ e ácido oxálico¹¹⁴. A precipitação de hidróxidos metálicos representa um processo químico bastante complexo e o agente precipitante influencia significativamente nos produtos.

Muralidharan et al.¹¹⁵ sintetizaram a $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ usando a rota de precipitação homogênea com DEA e NH_4OH . O pó cristalino foi sintetizado diretamente a partir da solução usando o processo com DEA em temperatura ambiente, entretanto o pó precipitado com NH_4OH foi cristalizado em temperaturas maiores no tratamento hidrotérmico. Comparado com o hidróxido de amônio, o DEA possui grande importância na formação de pontes de hidrogênio com água de hidratação de sais metálicos. Como resultado, a formação de complexos de hidróxidos não ocorre durante o processo completo de precipitação com o DEA, enquanto o $\text{Ce}(\text{OH})_4$ dopado com Gd foi formado na precipitação com NH_4OH . As pastilhas sinterizadas em temperatura de 1000°C atingiram densificação de 96 a 99% da densidade teórica utilizando os pós de GDC produzidos e calcinados em temperatura de 300°C por 4h. As pastilhas densas de GDC sinterizadas apresentaram tamanho médio de grão de 150-300nm com condutividades elétricas de $2,03 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ (processo DEA) e $2,17 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ (NH_4OH), medidos na temperatura de 650°C. A energia de ativação das amostras para os dois processos foi similar, de 0,75 eV em temperaturas abaixo de 400°C e de 0,58 eV para temperaturas acima de 400°C.

Os materiais para eletrólitos mais tradicionais e mais pesquisados são os baseados na zircônia estabilizada com ítria, e portanto, os estudos de síntese de

materiais para SOFC contendo Ni são abordados na literatura com ênfase para o compósito Ni-YSZ e também descritos nesta revisão.

O valor de pH usado no processo de precipitação está relacionado com o produto de solubilidade esperado. A Figura 5 mostra as curvas de solubilidade do Zr(OH)_4 , Y(OH)_3 e Ni(OH)_2 como função do valor de pH. O M(OH)_n começa a precipitar quando o pH da solução excede a curva de solubilidade. Esta precipitação indica que o Zr(OH)_4 começa a precipitar antes que o Y(OH)_3 e o Ni(OH)_2 . O Zr(OH)_4 atinge a precipitação completa em $\text{pH}=4$, e neste valor de pH os outros hidróxidos começam a precipitar. Portanto, é difícil sintetizar o compósito NiO-YSZ em condições convencionais de precipitação, nas quais o pH da solução que contém os íons metálicos é aumentado gradualmente usando a adição de uma solução básica. Para minimizar as inhomogeneidades, o pH da solução deve ser mantido constante.¹⁰¹

Figura 5. Curvas de solubilidade do Zr(OH)_4 , Y(OH)_3 e Ni(OH)_2 a 25°C.¹⁰¹

A coprecipitação é um método simples e promissor para a produção de pós finos e homogêneos. Os materiais compósitos na forma de pó para anodo também podem ser sintetizados utilizando este método como proposto por Fang et al.¹¹⁶ para a produção de pós de $\text{Ni-Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$. Os pós resultantes obtidos eram finos, com área de superfície específica de $23\text{-}51\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e tamanho médio de

aglomerados de 0,23 - 0,36 μm . Os compósitos de $\text{Ni-Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ apresentaram comportamento de condução metálica em faixa de temperatura de 500 a 800°C, conforme medições pela técnica de quatro pontos DC em H_2 (Figura 6). Medidas comparativas foram realizadas entre os compósitos preparados pela técnica de coprecipitação e mistura mecânica de pós. A condutividade dos compósitos produzidos via coprecipitação foram de 573 S.cm^{-1} a 500°C e 183 S.cm^{-1} a 800°C, que é maior que a dos compósitos produzidos por mistura mecânica (208 S.cm^{-1} a 500°C e 106 S.cm^{-1} a 800°C).

Figura 6. Dependência da condutividade elétrica em relação à temperatura para os compósitos de $\text{Ni-Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ produzidos por coprecipitação e por mistura mecânica, ambos com sinterização a 1350°C.¹¹⁷

Ding et al.¹¹⁷ prepararam pós nanocompósitos de $\text{NiO-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ utilizando o método de coprecipitação de hidróxidos. Os pós sintetizados eram constituídos pelas fases de NiO e $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$, com tamanho médio de partículas na faixa de 10-40nm. A célula unitária montada utilizando os nanocompósitos de $\text{Ni-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ apresentaram a máxima densidade de potência de 713 mW.cm^{-2} na temperatura de 650°C utilizando o $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ como catodo.

Sato et al.¹¹⁸ sintetizaram o compósito NiO-YSZ pelo método de coprecipitação de hidróxidos. O efeito do pH na forma das partículas, consequentemente da microestrutura e propriedades eletroquímicas do anodo de Ni-YSZ, foram investigadas. Durante a precipitação, NaOH foi adicionado para manter o valor de pH constante. A forma das partículas de NiO-YSZ foi modificada pelo valor de pH da solução precipitante. As amostras sintetizadas em pH 10 apresentavam agregados e grãos maiores de NiO. Por outro lado, partículas nanométricas foram sintetizadas em valor de pH igual a 13. Li et al.¹¹⁹ também obtiveram pós finos de NiO-YSZ controlando o pH da solução em torno de 8,5 com soluções de NH_4OH , a solução tampão $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{CO}_3$ e com solução de NaOH como agentes precipitantes.

Na técnica comum de coprecipitação, devido ao uso de somente um tipo de agente precipitante, o valor de pH da solução varia durante o processo de coprecipitação. Esta variação afeta a homogeneidade de composição dos pós e a uniformidade do tamanho das partículas. Para superar estas desvantagens, um método de coprecipitação melhorado, chamado método da solução tampão, que usa o sistema $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{HCO}_3$ como precipitante, tem sido usado para preparar muitos tipos de óxidos, como YSZ e a zircônia estabilizada com cálcio¹²⁰.

Comparada com produtos de fase única, a síntese de materiais compostos é sempre mais complicada. A sequência para adição de precipitantes deveria ser planejada cuidadosamente. A coprecipitação de compósitos Ni-YSZ usando a amônia ou o método de solução tampão pode assegurar a homogeneidade e distribuição uniforme das partículas de NiO na matriz pelo controle da distribuição do tamanho das partículas de NiO e YSZ. Entretanto, isto pode ter um impacto negativo na precisão da composição¹²¹. O baixo rendimento na precipitação de NiO final foi atribuído à formação de complexos de níquel-amônia. A síntese com NaOH tem resultado na precipitação de todo o Ni^{2+} como Ni(OH)_2 , apesar da distribuição larga de tamanho de partículas de NiO no produto final. Esta distribuição de tamanhos abrange a faixa de escala nanométrica até a micrométrica. A precipitação com NH_4OH em valores de pH acima de 11 seguida pela adição de NaOH em um pH igual a 13 resultou na completa precipitação de

Ni^{2+} e na distribuição de tamanho de partículas nanométricas para as fases de YSZ e NiO. Utilizando esta metodologia, Grgicak et al.¹²¹ sintetizaram com sucesso materiais anódicos de Ni-YSZ, Cu-YSZ e Co-YSZ por meio da hidrólise das soluções clorídricas correspondentes, com NH_4OH e NaOH como precipitantes.

A cerâmica composta NiO-YSZ foi fabricada utilizando a mistura de NiO e YSZ com diferentes quantidades de Ni, com o YSZ produzido pela técnica da solução tampão¹²². Os compostos foram então expostos a uma atmosfera redutora de CO e CO_2 para formar o compósito Ni-YSZ, que foram usados como materiais anódicos das SOFCs. As condutividades dos compósitos resultantes foram medidas na faixa de temperaturas de 800 a 1200°C. Foram encontradas condutividades maiores que as amostras com as mesmas quantidades de Ni preparadas pelo método tradicional de mistura mecânica. A solução tampão proporcionou uma maior homogeneidade na distribuição de Ni na matriz de YSZ. Li et al.¹²² também encontraram que os pós de NiO-YSZ sintetizados com NH_4OH como agente precipitante desviaram-se da composição original. Este fato foi devido à perda de Ni^{2+} na forma de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Ao utilizar a solução tampão de $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{HCO}_3$, o rendimento de níquel foi aumentado. A perda de níquel foi totalmente evitada e um melhor controle da composição dos pós pode ser realizado se o NaOH for usado como agente coprecipitante.

Li et al.¹²² sintetizaram material anódico de SOFC, o NiO-ZrO_2 , na forma de pó utilizando as soluções de NH_4OH , a tampão de $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{HCO}_3$ e NaOH como agentes precipitantes. A precisão da composição foi analisada pela comparação da composição nominal com a massa do pó obtido. As estruturas cúbicas do NiO e do YSZ foram obtidas após a calcinação dos pós por 1h em diferentes temperaturas. A análise da composição do pó NiO-ZrO_2 sintetizado com $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ como agente precipitante mostrou que esse desviou-se muito da composição original devido à perda de Ni^{2+} na forma de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Quando a solução tampão de $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{HCO}_3$ foi utilizada, o rendimento da reação aumentou. A perda de níquel foi evitada e o melhor controle da composição dos pós foi obtido utilizando o NaOH como agente precipitante. Segundo os autores, as constantes do produto de solubilidade do NiO e do ZrO_2 são $K_{ps}(\text{NiO})=2\times 10^{-15}$

e $K_{ps}(\text{ZrO}_2)=3 \times 10^{-26}$, respectivamente, em temperatura ambiente. Ao adicionar 400mL de água antes da titulação, foi calculado que ambos, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e o $\text{Zr}(\text{OH})_4$ poderiam ser precipitados em valor de pH igual a 8,2. Na precipitação utilizando o $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como agente precipitante, verificou-se a solução aquosa sobrenadante na cor azul devido à perda de Ni^{2+} pela formação do complexo amino-níquel. O material de composição nominal de 40% em volume de Ni, foi analisada por espectro de emissão de plasma. Foi verificado que a quantidade de Ni era de 15,8% em massa, quantidade muito menor que a teórica de 44,0% em massa. Além disso, foi realizado também o cálculo de rendimento de massa. Resultados similares de baixo rendimento também foram obtidos para outras composições. O rendimento em massa da precipitação do NiO calculado para 40% em volume corresponde a 26,1%. Os autores concluíram que o rendimento da produção de NiO por precipitação utilizando o $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi muito baixo. A razão para perda de Ni^{2+} foi devido à seguinte reação:

A constante da taxa da reação acima é consideravelmente elevada, 3×10^8 . Grande quantidade de Ni^{2+} é perdida na forma de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ se a concentração de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ for alta. Entretanto, se a concentração for baixa, o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ não precipitaria completamente. Os autores afirmaram ainda que utilizando a solução tampão ainda houve o problema de perda de Ni^{2+} na forma de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ e o rendimento de NiO não foi aumentado a um nível satisfatório.

Grgicak et al.¹²³ sintetizaram o material anódico NiO-YSZ por coprecipitação utilizando as soluções clorídricas correspondentes e NH_3 , $\text{NH}_3 + \text{NaOH}$ e NaOH como agentes precipitantes. As amostras sintetizadas utilizando a amônia como agente precipitante resultaram em baixo rendimento de NiO. Uma solução aquosa resultante da filtração dos pós contendo um complexo formado por níquel-amônia permaneceu após a precipitação. Segundo os autores, a complexação da amônia com o Ni^{2+} ocorreu passo a passo durante a precipitação, conforme a reação:

Onde $n = 0 - 6$

Conforme mostrado na Figura 7, os complexos com $n = 0, 1, 2, 5$ e 6 foram identificados em diferentes estágios do processo de precipitação como função do pH da solução.

Figura 7. Espectro visível dos complexos de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+}$ ($n = 0 - 6$) sintetizados durante a coprecipitação com amônia.¹²⁴

Cada pico de absorção máxima pode ser usado para caracterizar os complexos na solução conforme o deslocamento para menores comprimentos de onda à medida que se aumenta a quantidade de NH_3 na solução. Na etapa final da precipitação com amônia, todas as seis moléculas de água foram deslocadas pelo NH_3 , resultando em um $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, que apresenta um $\lambda_{\text{máx}}$ em 355nm e a 570nm. Devido ao fato de o $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ser solúvel e estável em água, somente uma fração do Ni^{2+} precipitou como $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mesmo em um meio alcalino ($\text{pH} = 11$). Como resultado, a composição real do NiO nos pós de NiO-YSZ foi significativamente menor que o teórico (50% em massa) conforme calculado pelas equações de reação. As condições iniciais de síntese podem ser utilizadas para influenciar as características dos pós e fazer o processo de fabricação dos anodos das SOFCs mais controlado. Os parâmetros do anodo como

sinterabilidade, dispersão e condutividade são afetadas não somente pelo processamento final dos pós, mas também pelas condições iniciais de síntese. Os pós de Ni/YSZ preparados utilizando como agentes precipitantes o $\text{NH}_3 + \text{NaOH}$ possuíam alta dispersão de Ni e nanocristalinidade das fases de Ni e YSZ. Este fato leva a um aumento da tripla fase reacional e baixa energia de ativação para sinterização, que fornece uma alta área de contato entre o anodo e o eletrólito. Entretanto, devido à baixa quantidade de Ni, este material apresentou menor condutividade elétrica em relação aos materiais precipitados utilizando o NaOH como agente precipitante.

Yoshito et al.¹²⁴ produziram pós de NiO-8YSZ contendo 25 a 75% de NiO pelo método de coprecipitação. O processo consistiu na preparação da solução aquosa dos cloretos metálicos aquecida a 95°C e reação com hidróxido de amônia 7,5 mol/l. Após a precipitação, adicionou-se água até dobrar o volume do sobrenadante e o pH foi reajustado para 9,5 com amônia. Para aumentar o rendimento de precipitação do níquel, a suspensão resultante foi reaquecida à temperatura de 95°C com agitação contínua, resfriada à temperatura ambiente envelhecida por 24 horas. Os precipitados foram filtrados a vácuo e lavados com água destilada para remoção dos íons Cl^- . Para evitar a formação de aglomerados fortes, foram realizadas as etapas de lavagem do gel resultante com etanol, butanol e destilação azeotrópica em butanol. Os pós resultantes foram secos em estufa a 80°C por 24 horas, calcinados a 800°C por 1 hora e foram submetidos à moagem em moinho de bolas em etanol por 15 horas utilizando meios de moagem de zircônia. A composição química dos produtos coprecipitados, dissolvidos em ácido clorídrico, foi determinada por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-AES). Os autores observaram que os hidróxidos de zircônio e ítrio foram facilmente precipitados em meio alcalino, enquanto o rendimento da precipitação do níquel encontrou-se entre 80 e 95% devido à formação de complexos solúveis na forma de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$, responsável pela coloração azul do sobrenadante¹²⁵.

3.5.4.3 Síntese de hidróxido de níquel por precipitação

Ramesh et al.¹²⁶ investigaram a síntese do hidróxido de níquel pelo método de precipitação de soluções contendo íons de Ni^{2+} dissolvidos. Diversos experimentos envolvendo as condições experimentais de precipitação foram exploradas para gerar uma grande variedade de amostras de hidróxido de níquel. Enquanto a maior parte das reações de precipitação resulta na formação de hidróxido de níquel - β , as amostras apresentaram diferenças entre elas no grau de desordens estruturais demonstradas nos padrões de difração de raios X.

A primeira rota de síntese utilizada por Ramesh et al.¹²³ foi a precipitação pela adição da solução de NaOH (2 mol/l) à solução de nitrato de níquel (1 mol/l) em temperatura ambiente (28-30°C). A precipitação do hidróxido de níquel começa em pH = 5,5 – 6,0. Em experimentos separados, a adição da base foi interrompida em valores finais de pH de 7, 9 e 12, para estudar os efeitos do pH no produto final. Um segundo conjunto de amostras foi precipitado em pH alto e constante de 13 pela adição da solução de nitrato de níquel (1 mol/l, 50mL) com taxa de $4\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em um reservatório de NaOH (2 mol/l, 100mL). Em experimentos separados a precipitação ocorreu em temperaturas de 4, 25 e 80°C para examinar o efeito da temperatura. Para estudar o efeito da digestão, o precipitado em pH=13 em temperatura de 80°C foi dividido em três partes: a primeira parte foi filtrada imediatamente, a segunda foi envelhecida na solução inicial a 80°C por 18h, e a terceira foi tratada hidrotermicamente na solução inicial na temperatura de 170°C por 48h em autoclave. No caso da verificação do efeito da concentração da base, a solução de nitrato de níquel foi adicionada à solução de NaOH (10 mol/l). A solução resultante foi dividida em duas partes: uma parte foi envelhecida na solução inicial por 96h em temperatura de 80°C e a outra foi tratada hidrotermicamente em temperatura de 200°C por 48h. O efeito da fonte de níquel foi observada em experimentos utilizando o sulfato de níquel, sulfamato de níquel e sulfato amônio de níquel. No caso do sulfato amônio de níquel, as precipitações foram realizadas utilizando quantidades estequiométricas de NaOH, com pH final de 8,2. As soluções precipitadas em pH=13 na temperatura de 80°C foram envelhecidas em soluções de amônia por 18h em temperatura de 80°C.

Em um segundo conjunto de experimentos de Ramesh et al.¹²³, a solução de amônia (2 mol/l, 100mL) foi adicionada a uma velocidade de 5 mL.min⁻¹ à solução de nitrato de níquel (1 mol/l, 50mL). Precipitações separadas foram realizadas em temperaturas de 4, 25 e 65°C. As soluções resultantes foram envelhecidas por 18-28h nas respectivas temperaturas de precipitação. As precipitações também foram realizadas utilizando o sulfato de níquel, sulfamato de níquel e sulfato amônio de níquel. A amostra precipitada com amônia na temperatura de 4°C foi tratada hidrotermicamente em solução de KOH (6-10 mol/l) por 18-48h em temperaturas de 140-200°C, além de ser envelhecida em temperatura ambiente por 15 dias em KOH 6 mol/l e solução de 27% em volume de amônia.

O terceiro método estudado por Ramesh et al.¹²³ consistiu na remoção de amônia por ácido sulfúrico. Soluções de amônia (9 mol/l, 100mL) foram adicionadas à solução de nitrato de níquel (1 mol/l, 50mL). O precipitado verde inicial se dissolve inicialmente com a adição completa de amônia com a formação de um complexo azulado de níquel-hexamina. A solução azul resultante de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ foi transferida para um dessecador de vidro a vácuo junto com um béquer contendo ácido sulfúrico concentrado por 8 dias. A lenta remoção de amônia da solução aquosa de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ resultou na formação de um sólido verde.¹²⁷

A interdifusão lenta entre soluções que contém os íons necessários é conhecida por produzir materiais com boa cristalinidade. A solução de nitrato de níquel (2 mol/l, 15,4mL) foi adicionada por meio de uma pipeta no topo de um bequer de 100mL contendo 75mL de água. Esta solução junto com outra solução de amônia (2 mol/l, 150mL) em um béquer separado foram colocados em um dessecador de vidro a vácuo. Após 2 dias, a solução verde de nitrato de níquel tornou-se azul e um sólido verde estabeleceu-se no fundo. Após 5 dias, uma alíquota da amônia foi retirada. O pH final da solução foi de 9,2. Em todos os casos, o complexo azul de níquel-amina foi formado junto com o precipitado de hidróxido de níquel. Os precipitados foram lavados com água e secos em temperaturas entre 65-80°C.¹²⁷

O hidróxido de níquel possui uma célula unitária do tipo brucita, empacotada em uma distribuição de lamelas ao longo do eixo cristalográfico (001), apresentando distintas variedades estruturais, de acordo com a ordenação

destas lamelas. O hidróxido de níquel pode se apresentar como α e β , cuja diferença estrutural é o empacotamento ordenado ao longo do eixo cristalográfico c para a estrutura β e desordenado para a estrutura α , sendo que no último caso, moléculas de água e ânions ocupam os espaços entre as camadas¹²⁷.

Os hidróxidos precipitados com hidróxido de sódio em pH 7 e 12 mostraram picos de difração de raios X característicos do β -Ni(OH)₂. Entretanto, alguns picos do precipitado em pH=12 revelaram características do α -Ni(OH)₂.¹²⁷

Os precipitados em pH=13 apresentaram-se com picos alargados, pouco definidos, chamados de β_{bc} (β baixa cristalinidade). As amostras apresentaram diferentes tipos de desordens estruturais, que foram incorporadas durante o processo de cristalização e não podem ser eliminadas por envelhecimento em diferentes temperaturas e pressão ambiente. Quando solução é tratada hidrotermicamente na temperatura de 170°C, ocorre um ordenamento para produzir amostras altamente cristalinas. Os espectros de IR realizados apresentaram o que era esperado para a fase β -Ni(OH)₂.¹²⁷

A cristalinidade dos produtos foi bastante afetada quando se utilizou outras fontes diferentes dos nitratos. As amostras sintetizadas a partir do amônio sulfato de níquel apresentaram-se amorfas. Após envelhecidas em amônia, os picos de difração de raios X das amostras tornaram-se progressivamente mais estreitos.¹²⁷

A precipitação com amônia em baixa temperatura (4°C) produziu um α -Ni(OH)₂ com baixa ordenação, enquanto em altas temperaturas (25-65°C) o β -Ni(OH)₂ é obtido com alta cristalinidade. Quando o α -Ni(OH)₂ é envelhecido em temperatura ambiente, este se transforma em um β -Ni(OH)₂ cristalino. Ao envelhecê-lo em KOH 6 mol/l, ele se transforma em um β -Ni(OH)₂ com baixa cristalinidade.¹²⁷

Segundo Ramesh et al.¹²⁷, a precipitação de um sólido acontece quando duas soluções possuindo diferentes energias livres são misturadas. De acordo com a lei de Ostwald, o sólido obtido imediatamente após a precipitação não é somente desordenado, mas também termodinamicamente instável com energia livre próxima a dos reagentes. A fase desordenada se transforma em uma fase mais estável de menor energia livre gradativamente. Durante a precipitação do hidróxido de níquel, especialmente em baixas temperaturas e condições de pH moderado, o sólido formado imediatamente após a precipitação é a fase α

amorfa. Esta fase é metaestável e se transforma em outras fases progressivamente de ordens maiores e com maior estabilidade termodinâmica. As transformações que ocorrem são:

Em bases fortes, uma vez que o primeiro passo é completado, as demais transformações se tornam lentas e podem ser aceleradas somente em concentrações altamente alcalinas (>10 mol/l) e/ou altas temperaturas ($>80^\circ\text{C}$). A baixa propriedade anfótera do hidróxido de níquel faz necessária condições agressivas para a transformação ocorrer. Em amônia, entretanto, a solubilidade do Ni(OH)_2 pode ser aumentada, portanto a transformação $\beta_{bc} \rightarrow \beta$ ocorre em condições mais amenas devido à ação combinada dos seguintes equilíbrios¹²⁷:

A reação de dissolução – reprecipitação é governada pela mudança de energia livre na interface sólido/solução. As camadas superficiais do β_{bc} -hidróxido de níquel interagem fortemente com a solução e a contribuição delas para a energia livre do cristalito é pequena. As camadas superficiais se dissolvem e quando elas reprecipitam, a cinética lenta leva a uma maior cristalização e as camadas superficiais são fortemente ligadas ao cristalito ordenado e então a contribuição delas para a energia livre do cristalito é maior que a interação com a solução. Por isso, o método de inter-difusão, bem como o método de remoção de amônia levam à formação de amostras cristalinas. No método de precipitação com amônia, este reagente foi introduzido lentamente com o objetivo de formar o complexo de níquel, seguido pela hidrólise. O último método começou com o

complexo e facilitou a precipitação pela decomposição controlada do complexo pela remoção de amônia.¹²⁷

Xing et al.¹²⁸ sintetizaram Ni(OH)_2 mesoporoso utilizando o surfactante dodecil sulfato de sódio e uréia como agente precipitante. NiO mesoporoso com distribuição de poros centralizada foi obtida pela calcinação do Ni(OH)_2 em diferentes temperaturas. A área de superfície específica atingiu o valor de $477,7\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ para o NiO calcinado a 250°C . As caracterizações estruturais indicaram uma boa estrutura mesoporosa para as amostras de óxido de níquel. As amostras foram preparadas utilizando o $\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ como material de partida, misturando-se o dodecil sulfato de sódio, uréia e água destilada. As misturas foram agitadas em temperatura ambiente por 2h até a solução ficar transparente e, então, foram transferidas para um forno aquecido a 80°C por 6h. O precipitado resultante foi esfriado e separado por centrifugação. O Ni(OH)_2 resultante foi seco, sem lavagem, a 100°C para estabilizar a estrutura. O sólido foi lavado com etanol e seco em ar. As amostras foram calcinadas nas temperaturas de 250, 300 e 350°C . A análise termogravimétrica do Ni(OH)_2 foi feita em ar para examinar o processo de conversão durante a calcinação. Um pico estreito de DTG foi verificado em temperatura próxima a 300°C devido à decomposição do Ni(OH)_2 a NiO com a perda de água. Entre as temperaturas de 110 a 250°C , a amostra perde massa lentamente devido principalmente à remoção de H_2O adsorvida. Porém, a conversão de Ni(OH)_2 a NiO ainda se encontra em um estágio inicial. Quando a temperatura encontra-se acima de 350°C , a perda de massa é lenta, devido à remoção de pequena quantidade de grupos hidroxila durante o desenvolvimento da fase de NiO . Quando a temperatura alcança 500°C , a perda de massa é de 35%, o que é bastante próximo da perda de massa estequiométrica calculada de 36,7% para a reação. O Ni(OH)_2 sintetizado possui uma estreita distribuição de mesoporos entre 3-4nm e área de superfície específica de $431,7\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Isto significa que o surfactante aniônico é bastante efetivo para controlar e manter a estrutura mesoporosa do hidróxido de níquel. A taxa da hidrólise do cloreto de níquel é bem controlada pela hidrólise da uréia na temperatura de 80°C , o que contribui para manter um esqueleto estável de hidróxido de níquel mesoporoso. Após a calcinação na temperatura de 250°C por 3h, o esqueleto dos poros foi auto-sustentado. Além disso, alguns resíduos e

grupos hidroxila são removidos do sistema de poros durante a calcinação e, assim, a área de superfície específica, volume de poros e tamanho médio de poros aumentaram dramaticamente para $477,7\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, $0,60\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ e $5,0\text{nm}$, respectivamente. A baixa velocidade de remoção dos grupos hidroxila nesta temperatura fornece um motivo para a estabilidade do esqueleto dos poros durante a calcinação nesta temperatura. A calcinação nas temperaturas de 300 e 350°C resulta em rápida remoção de espécies hidroxila e as paredes dos poros colapsam, o que causou a queda da área de superfície específica por BET e volume de poros. O tamanho médio de poros aumentou, entretanto, devido à sinterização de poros pequenos. Portanto, a temperatura de calcinação é um fator importante para controlar a área de superfície específica e distribuição de poros do NiO. O padrão de difração de raios X mostrou a formação da fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ no pó precipitado em temperatura ambiente.

3.5.4.4 Uso de surfactantes na síntese por coprecipitação

3.5.4.4.1 Propriedades dos surfactantes

As técnicas de síntese de substâncias inorgânicas nanocristalinas mais utilizadas são aquelas em solução, pois permitem a obtenção do material composto desejado partindo-se das reações de mistura com controle preciso da estequiometria. Os métodos de solução também permitem o ajuste da cinética da reação e o caminho da cristalização de produtos insolúveis, facilitam o ajuste do equilíbrio entre os reagentes, produtos, solvente e fornecem a oportunidade de controlar a interação entre os cristais e o ambiente. Um método de efetuar-se este controle é a diminuição da atração entre as partículas que levam à aglomeração, pela inserção de camadas orgânicas que envolvem os nanocristais e os mantêm afastados uns dos outros. Esta interface orgânica, que possui propriedades tanto hidrofílicas como lipofílicas, estabiliza eficientemente colóides em meios aquosos ou em solventes apolares. Diferentes tipos de substâncias são utilizadas como envólucros orgânicos e as mais comuns são surfactantes iônicos, polímeros e ligantes. Todas estas substâncias possuem grupos polares que são anexados à superfície da nanopartícula, envolvem a molécula em seu interior, isolam o nanocristal do meio e fornecem propriedades de solubilização. A estabilidade de

colóides é alcançada quando o grupo polar (“cabeça”) do surfactante se adsorve à superfície dos nanocristais e a “cauda” orgânica apolar se volta para o solvente, proporcionando uma repulsão estérica. No caso dos haletos quaternários de amônio (CTAB, DDAB, DPB, TOAB), a parte catiônica forma o envólucro externo protetor. A associação nanopartícula-surfactante pode ser vista como uma micela livre de água com um nanocristal no seu interior. Em alguns métodos de síntese de nanopartículas, agentes passivadores são introduzidos na reação na etapa inicial da reação em solução. Estes agentes podem interagir com os íons do metal em solução e afetar o equilíbrio da reação, a taxa de nucleação do cristal e o crescimento, assim, influenciando o curso inteiro da reação de precipitação. O ajuste das propriedades da solução de reação permite o controle não só do tamanho do cristal, mas também da forma.¹²⁹

Os silicatos mesoporosos foram os primeiros materiais cerâmicos a serem sintetizados por montagens com surfactantes como micelas e moldados utilizando os cristais líquidos¹³⁰. Entretanto, muitos outros óxidos metálicos mesoestruturados foram obtidos. Na definição de materiais porosos, de acordo com a IUPAC, estes podem ser divididos em três classes: microporosos (<2nm), mesoporosos (2-50nm) e macroporosos (>50nm)¹³¹. Surfactantes carregados foram usados na presença de espécies inorgânicas solúveis em água em várias condições de pH. Os hidróxidos podem trocar cátions ou ânions na presença de surfactantes catiônicos como o CTAB, dependendo do pH do meio. Se o pH do meio é maior que o ponto isoelétrico do óxido metálico, a incorporação do surfactante catiônico ocorre.¹³²

O nome “Surfactante” tem origem na palavra em inglês “*Surfactant*”, como contração de “*surface active agent*”. Os surfactantes são moléculas que possuem ao mesmo tempo uma parte polar (hidrofílica ou liofóbica) e uma parte apolar (hidrofóbica ou liofílica), sendo chamados de anfifílicos ou anfipáticos. Os termos hidrofílico e hidrofóbico são utilizados em solventes aquosos. Os sufixos gregos “fílico” e “fóbico” significam “afinidade” e “medo”, respectivamente. Os surfactantes são agentes que atuam nas superfícies, pela concentração de espécies em regiões interfásicas como água-ar, óleo-água ou sólido-líquido. A parte apolar do surfactante é formada normalmente por uma cadeia carbônica,

que pode ser linear, ramificada ou cíclica. A Figura 8 ilustra a estrutura simplificada de um surfactante com sua parte hidrofílica e hidrofóbica. Um outro nome sinônimo para surfactante pode ser também “tensoativo”. O nome “tensoativo” é aplicado às moléculas que modificam a tensão superficial.^{133,134,135,136}

Figura 8. Estrutura simplificada de um surfactante.¹⁰⁰

Os surfactantes são utilizados para modificar um meio, aumentando a solubilidade de espécies de baixa solubilidade ou modificar a velocidade de reações. Com isso, incluem inúmeras aplicações nas áreas de prospecção de petróleo, fármacos, biotecnologia, indústria têxtil, tintas, indústria de alimentos, separação de minérios, síntese de materiais, produtos de limpeza, detergentes, higiene pessoal, cosméticos, entre outros.^{133,134,135,136}

A solubilidade de um surfactante em água ocorre em função das cargas existentes na parte polar. As cargas do tensoativo responsáveis por sua solubilidade podem ser tanto negativas como positivas. Os surfactantes com cargas negativas ligadas à parte apolar são chamados aniônicos e aqueles que possuem cargas positivas junto à parte apolar são chamados surfactantes catiônicos, considerando a classificação de acordo com o grupo polar. Os surfactantes aniônicos ou catiônicos somente são solúveis em água caso originem-se da dissociação de um sal, apresentando “cargas verdadeiras”. A Tabela 2 apresenta alguns surfactantes de uso comum e sua classificação.^{133,134,135,136}

Tabela 2. Surfactantes de uso comum e sua classificação.⁹⁹

Tipo	Agente tensoativo	Fórmula
Catiônicos	Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Cloreto de cetilpiridino (CICP)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+ \text{ } \text{Cl}^-$
Aniônicos	Dodecil sulfato sódico (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
	Bis (2-etilhexil) sulfosuccinato sódico (Aerosol OT)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCO}]_2\text{CHSO}_3^- \text{Na}^+$
	Dihexadecil fosfato (DHF)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}]_2\text{PO}_2^-$
Não iônicos	Polioxietileno (9-10) p-tercetil fenol (Triton X-100)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
	Polioxietileno (23) Dodecanol (brij 35)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
Anfóteros	3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato (SB-12)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$
	4-(dodecildimetil amônio) Butirato (DAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$

Os principais surfactantes ainda podem ser classificados de acordo com o grupo polar como não-iônicos, anfóteros, zwitteriônicos, além de outros tipos como organo-siliconados, poliméricos e naturais. Os surfactantes não-iônicos são aqueles que não se dissociam em solução, como os etoxilados que contêm moléculas de óxido de eteno. São derivados do polioxietileno e polioxipropileno ou poliálcoois, ésteres de carboidratos, amidas de alcoóis graxos e óxidos de amidas graxas. A Tabela 3 apresenta as características estruturais de algumas classes de surfactantes. Os tensoativos anfóteros comportam-se como aniônicos ou catiônicos dependendo do pH do meio em que se encontram. Os tensoativos anfóteros comportam-se como aniônicos em meio alcalino e catiônicos em meio ácido. Os tensoativos anfóteros mais comuns incluem N-alquil, e C-alquil betaina e sultaina, álcool amino fosfatidil e ácidos. Os surfactantes zwitteriônicos contêm cargas positivas e negativas no mesmo pH. Alguns surfactantes anfóteros podem ser considerados zwitteriônicos em determinadas faixas de pH. Alguns surfactantes zwitteriônicos são a betaína, glicina e o ácido propiônico. A classificação de acordo com o grupo apolar inclui os ácidos graxos naturais, parafinas, olefinas, alquilbenzenos, álcoois, alquilfenóis, polipropilenoglicóis e outros.^{133,134,135,136}

Cada surfactante possui uma concentração em que as suas moléculas cobrem todas as superfícies disponíveis e as moléculas livres começam a formar

as micelas. Esta concentração é chamada de Concentração Micelar Crítica (CMC). O surfactante está na forma de monômeros abaixo da CMC, e quando está próxima à CMC, há um equilíbrio dinâmico entre micelas e monômeros. Entretanto, o conceito de haver apenas monômeros de surfactantes abaixo da CMC é considerada uma situação muito simplificada¹³⁷. Sahoo et al.¹³⁸ evidenciou a existência de agregados pré-micelares por espectros de fluorescência.

Tabela 3. Características estruturais de algumas classes de surfactantes.^{139,140}

Surfactante	Estrutura	CMC ^a (mol.dm ⁻³)
Aniônico Dodecilsulfato de sódio		$8,0 \times 10^{-3}$
Catiônico Brometo de hexadeciltrimetilamônio		$9,1 \times 10^{-4}$
Não-iônico Dodecanol de Polioxietileno		$8,7 \times 10^{-5}$
Zwitteriônico <i>N,N</i> -dimetilamonio propanosulfonato <i>N</i> -dodecil (Sulfobetaina)		$1,2 \times 10^{-3}$

Um surfactante quando está em solução apresenta-se instável, por possuir um grupo polar e outro apolar. Ao se dissolver um surfactante em água dentro de um recipiente, este irá migrar para as superfícies líquido-ar e líquido-sólido, voltando a sua parte apolar para o ar ou para o sólido. Aumentando-se a concentração de surfactante na solução, as moléculas preenchem todas as superfícies até que não haja mais espaço disponível. Se uma quantidade maior

de surfactante for adicionada à solução, o número de moléculas livres no meio da solução, ou monômeros, irá aumentar. As moléculas movimentando-se livremente no interior da solução podem encontrar-se de forma que suas partes apolares se juntem por afinidade hidrofóbica. Esta conformação é mais estável por expor seus grupos hidrofílicos ao meio aquoso e diminuir a superfície de contato de seus grupos hidrofóbicos com a água. Desta forma, os surfactantes agregam-se em estruturas mais estáveis chamadas micelas, que expõe suas partes hidrofílicas e escondem suas estruturas hidrofóbicas, conforme pode ser observado na Figura 9. As micelas são mais estáveis que as moléculas livres no interior da solução e menos estáveis que as moléculas situadas nas superfícies. Se novas superfícies surgirem, estas são preferidas pelas moléculas do surfactante que deixam de formar micelas.¹³³⁻¹³⁶

Figura 9. Formação do agregado micelar.⁹⁹

A concentração de surfactantes nas interfaces água-óleo e água-ar são maiores devido à possibilidade de penetração dos grupos hidrofílicos e lipofílicos dos monômeros nestes meios. Essas superfícies são preferidas pelos monômeros à interface líquido-sólido por esse motivo. A adsorção de surfactantes na interface líquido-sólido é muito importante na dispersão de pós cerâmicos em água. Nas superfícies hidrofóbicas os surfactantes adsorvem-se com seus grupos apolares voltados para a superfície. Em superfícies hidrofílicas os surfactantes adsorvem-se com suas partes polares, formando uma camada com as partes hidrofóbicas voltadas para o meio. Esta camada inverte a polaridade da superfície e, se a concentração do surfactante for alta o suficiente, uma nova camada de

monômeros pode aderir à primeira com suas partes apolares, formando estruturas chamadas admicelas. Este fenômeno de formação de camadas duplas ocorre mais frequentemente com surfactantes catiônicos, devido à menor solubilidade em água em relação aos surfactantes aniônicos, e em superfícies carregadas negativamente, que é o caso mais comum em superfícies sólidas.¹³³⁻¹³⁶

Os surfactantes iônicos adsorvem nas superfícies carregadas eletrostaticamente pelo processo de troca iônica. O monômero do surfactante substitui um contra-íon da dupla camada elétrica difusa formada próxima à superfície carregada.¹³³⁻¹³⁶

A tensão superficial de uma solução aquosa é diminuída com o aumento da concentração de surfactante até que toda a superfície líquido-ar seja preenchida por moléculas tensoativas e a CMC seja atingida. Após alcançar a CMC não há mais a redução da tensão superficial com a adição de surfactante, pois não há mais superfície disponível para ser ocupada pelas moléculas do mesmo. Quando se atinge a CMC o número de micelas aumenta com o aumento de concentração de surfactante na solução, conforme pode ser visualizado pelo esquema da Figura 10.¹³³⁻¹³⁶

A CMC de um surfactante pode ser medida pelas suas propriedades físico-químicas alteradas pela formação de micelas, como a tensão superficial, pressão osmótica e a solubilização. No caso dos surfactantes iônicos, pode ser utilizada também a variação da condutividade elétrica com a sua concentração, pois a condutividade deixa de crescer após a formação de micelas.¹³³⁻¹³⁶

A CMC depende do tipo de surfactante, tamanho da cadeia, temperatura e adição de outros componentes à solução. O ponto Kraft é a temperatura em que o surfactante se torna solúvel em concentração adequada para a formação de micelas. A CMC do surfactante catiônico Brometo de hexadeciltrimetilamônio $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ em água a 25°C é de $16 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.¹³³⁻¹³⁶

Figura 10. Esquema do comportamento do tensoativo entre as fases fluida e superficial, em função da tensão superficial indicando a CMC ¹⁴¹

A micela esférica é formada pela estabilização das forças de repulsão da parte polar do surfactante (“cabeça” da molécula), que esconde as suas partes apolares do meio aquoso com maior eficiência. O raio das micelas é proporcional ao tamanho da sua cadeia carbônica (“cauda” da molécula), apesar de que suas estruturas carbônicas não precisarem estar estendidas, podendo estar dobradas ou cruzadas. ¹³³⁻¹³⁶

Para cada tipo de surfactante existe um número de moléculas para que a estrutura forme uma micela completa, chamado número de agregação. O número de agregação determina o tamanho e a geometria do agregado micelar. A geometria esférica dos agregados micelares somente é possível se o volume do monômero for semelhante ao de um cone, contendo em sua base a cabeça polar da molécula com a maior área, e a cauda da molécula contendo a cadeia carbônica com área decrescente até a extremidade do cone. O número de agregação pode ser calculado pela relação entre a área da base do cone A e o comprimento da cadeia lipofílica que representa o raio da esfera da micela L_C . ^{133,134}

Os monômeros dos surfactantes nem sempre podem ser representados pela figura geométrica de um cone, mas aproximam-se de formatos de troncos de cone ou cilindros, o que depende da estrutura da cadeia carbônica e da

polaridade da molécula. Quando o monômero é um cone, a relação do volume do cone ($1/3 \cdot A \cdot L_c$) por ($A \cdot L_c$), relação também chamada de parâmetro de empilhamento ρ , é menor que $1/3$. Se a relação for maior que $1/3$ a micela esférica não é formada. Quando a relação é próxima de 1, formam-se cilindros e os agregados são do tipo lamelares, ou seja em forma de camadas planas, conforme pode ser verificado na Figura 11. Para relações maiores que 1, estruturas mais complexas são formadas, como as cúbicas, hexagonais ou micelas inversas.¹³³⁻¹³⁶

Figura 11. Representação esquemática do arranjo dos agregados micelares em função do parâmetro de empilhamento ρ_m .¹⁰⁵

Em altíssimas concentrações de surfactantes, nas quais não existem moléculas livres devido à falta de solvente, os surfactantes podem se organizar em estruturas com padrões que se repetem, devido às limitações de posição impostas pelas suas partes polares e apolares. Os cristais líquidos, como são chamadas as estruturas formadas pelos surfactantes altamente concentrados, possuem organização de menor grau, comparados aos sólidos cristalinos, e maior organização, comparados aos líquidos. Os cristais líquidos podem ser classificados como Termotrópicos ou Liotrópicos. Os cristais líquidos termotrópicos são formados por sólidos aquecidos que se fundem e mantêm parcialmente a estrutura cristalina, ou líquidos resfriados que se organizam para

se solidificar. Os cristais líquidos liotrópicos são formados por surfactantes em solução acima de certas concentrações. Quanto à estrutura formada pelo cristal líquido, este pode ser classificado como Esmético, Nemático e Colestérico. O cristal esmético é formado por camadas de moléculas em forma de bastão empilhadas. O cristal nemático apresenta suas moléculas em forma de bastão dispostas de modo contínuo em uma única direção. Por sua vez, o cristal colestérico apresenta camadas de moléculas orientadas em direções diferentes em relação às camadas adjacentes. Alguns cristais líquidos são sensíveis à temperatura, pressão, campo elétrico e magnético. Um cristal líquido sob a aplicação de um campo elétrico pode mudar sua orientação permitindo a passagem ou não de certos comprimentos de onda de luz. Estas características tornam possível a aplicação de cristais líquidos na produção de displays de LCD (“Liquid Cristal Display”).¹³³⁻¹³⁶

3.5.4.4.2 Sínteses de pós à base de céria na presença de surfactantes

Eom et al.¹⁴² prepararam pós de NiO-SDC a partir do cloreto de cério, samário e níquel misturados com o CTAB a 0,1mol/l. A precipitação foi feita utilizando hidróxido de amônio em temperatura ambiente. Após a precipitação a mistura foi mantida em um banho a 90°C por 3 dias sob agitação. A mistura foi resfriada e lavada com água e álcool etílico. O pó resultante foi calcinado a 600°C por 2h. Os resultados indicaram que na síntese do CTAB-SDC, o hidróxido de cério e samário foram incorporados com o grupo amina do surfactante por troca com os grupos OH⁻ adsorvidos na superfície. Após a remoção do surfactante e a transformação de Ni(OH)₂ em NiO entre 300 a 600°C, NiO-SDC com alta área superficial (206m².g⁻¹) foi obtido. Os compósitos obtidos foram mesoporosos com tamanho de poros de aproximadamente 6nm, com volume de poro de 0,38cm³.g⁻¹. Os autores concluíram que o surfactante apresentou um papel importante devido à incorporação do Ni(OH)₂ e a SDC junto ao grupo amina do CTAB.

Terrible et al.¹⁴³ sintetizaram a solução sólida de um óxido misto de CeO₂-ZrO₂ com alta área superficial por coprecipitação utilizando o surfactante CTAB. O

estudo demonstrou que os óxidos de cério e zircônio em solução aquosa incorporam efetivamente, em condições alcalinas, surfactantes catiônicos. A presença do cério inibe a ação dos sais alquil-trimetil-amônio como agentes direcionadores de estruturas (*“templating agents”*) e nem sempre há a formação de estruturas de poros regulares. A eliminação de surfactantes após calcinação a 450°C permitiu a formação da solução sólida com estrutura fluorita com área de superfície específica de 230m²/g, diminuindo para 40m²/g a 900°C. As soluções sólidas de composição Ce_{0,68}Zr_{0,32}O₂ e Ce_{0,80}Zr_{0,20}O₂ foram preparadas pela adição da solução ao surfactante CTAB, 0,1M, à solução aquosa contendo quantidades estequiométricas de CeCl₃.7H₂O e ZrOCl₂.H₂O com concentração de íons metálicos de 0,1 mol/l. A razão molar de íons metálicos para CTAB foi de 0,8. A mistura foi agitada por 15 minutos e então foi adicionada a solução de amônia 25% até o pH 11,5. A mistura foi agitada por 60 minutos em reator de vidro, selada e colocada em um banho termostático mantido a 90°C por 5 dias. A mistura foi esfriada, filtrada e lavada com água e acetona para remoção do surfactante livre. O pó foi seco a 80°C por 24h e calcinado a temperaturas de 450 a 900°C. Não foi encontrado material halogênio nas amostras após secagem e calcinação. Segundo os autores, foi demonstrado que o óxido de zircônio em solução aquosa incorpora surfactantes catiônicos em pH acima do seu ponto isoelétrico, permitindo o desenvolvimento de um grau de ordem parcial ao longo do tempo. Amostras de ZrO₂ puras com área de superfície de 240-360 m²/g foram preparadas por este método variando a cadeia do surfactante. O ponto isoelétrico do óxido de zircônio em solução aquosa (6,7) é próximo ao do óxido de cério (6,75) e pouco dependente do ambiente. A precipitação dos óxido mistos em pH>8 na presença de um surfactante catiônico permite a troca de cátions entre H⁺ e o surfactante, ocorrendo a formação de um composto inorgânico/orgânico que após a calcinação origina um óxido misto mesoporoso. A existência de mais de um estado de oxidação no cério pode levar ao colapso da estrutura, seguindo o processo na solução e durante a calcinação. O cátion de cério no óxido de cério com alta área de superfície é facilmente redutível mesmo em condições particulares à temperatura ambiente. A adição de Zr⁴⁺ aumenta a tendência de redução em baixa temperatura da céria, de forma que, o desenvolvimento de uma organização mesoscópica é dificultada pela reação de óxido-redução do cério (Ce³⁺ - Ce⁴⁺). A redução do Ce⁴⁺ ocorrida pelo surfactante incorporado pode levar

ao colapso estrutural durante a calcinação. A caracterização por difração de raios X após a calcinação não indicou a presença de outras fases. A ausência de ZrO_2 foi confirmada pela espectroscopia Raman. A análise por MET-EDX indicou a homogeneidade química e morfológica do material. A análise de adsorção/desorção de nitrogênio mostrou que todos os materiais eram porosos. A distribuição de tamanho de poros calculada das isotermas, indicaram a presença de mesoporos, mas não evidenciaram a presença de poros regularmente ordenados. A análise indicou a ausência de microporosidades. Em baixos valores de pH, o grau de incorporação do surfactante é baixo, devido à presença de poucos grupos OH^- disponíveis para troca. Isto resultou em um menor desenvolvimento de estrutura de poros com uma diminuição na área superficial. O grau de incorporação do surfactante e a homogeneidade da solução sólida é dependente do tempo de reação, sendo menores para os períodos de 2-3 dias, provavelmente devido à reação de troca incompleta entre os grupos hidroxila dos hidróxidos e o surfactante. Os autores afirmam que é provável que a incorporação do surfactante reduza a tensão superficial da água mesmo na ausência de uma ordem parcial. Surfactantes podem ser adicionados para reduzir a tensão superficial da água contida nos poros. Isto reduziria a retração e o colapso da rede durante a secagem e a calcinação, o que pode ajudar a manter a alta área superficial.

Tunusoglu et al.¹⁴⁴ estudaram o método de precipitação química controlada em temperatura ambiente utilizando diferentes surfactantes para produzir nanopartículas de CeO_2 com propriedades organofílicas de superfície. As partículas foram nucleadas pela mistura de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e amônia em soluções aquosas à temperatura ambiente. Os surfactantes de moléculas pequenas 3-mercaptopropil trimetoxi silano (MPS), brometo de hexadeciltrimetil amônio (CTAB), ácido 3-mercaptopropiônico (3-MPA), e ácido tioglicólico (TGA) foram introduzidos no início da reação. A presença de surfactantes aumentou o rendimento das precipitações, comparado ao rendimento das reações sem os surfactantes. A utilização dos surfactantes também não alterou as propriedades físicas do material como o espectro de emissão de fotoluminescência. Os resultados indicaram que o CTAB foi o surfactante mais efetivo para a estabilização da solução. Segundo os autores, modificações após a síntese de

materiais nanoestruturados têm sido empregadas para introduzir funcionalidades desejadas na superfície. As nanopartículas são tratadas com moléculas de surfactantes em dispersão. Este tratamento modifica quimicamente a superfície de domínio, que são formados por pseudo-agregados de um grupo de partículas. Assim, a superfície não pode ser funcionalizada uniformemente e a superfície da partícula na dispersão é carregada negativamente. A precipitação na presença de moléculas de surfactante é uma abordagem eficiente para se obter modificações homogêneas na superfície das partículas em um processo e permite o controle do tamanho e da química de superfície. Quando uma partícula é dispersa em uma solução aquosa, a ionização de grupos da superfície ou a adsorção de cátions ou ânions resulta na origem da carga superficial. Então, um potencial elétrico entre a superfície da partícula e o meio de dispersão é desenvolvido. A força de repulsão eletrostática entre partículas coloidais em um meio é caracterizada pela medida de potencial zeta, que também fornece o valor do Ponto Isoelétrico (PIE). O PIE é definido como o pH em que a superfície do material está neutro, ou seja, não contém cargas. Dependendo da química do surfactante, espera-se que a carga superficial da partícula seja alterada. A carga superficial pode variar de positiva para negativa, conforme aumenta-se o pH, por causa da deprotonação dos grupos da superfície. Para partículas não modificadas, o PIE é 4,4, o que sugere que a superfície das partículas de CeO_2 não modificadas seja negativa. A superfície de óxidos metálicos dispersos em água é geralmente coberta por grupos hidroxila. A dissociação parcial dos grupos hidroxila pode ser a origem das cargas negativas da superfície. O uso de um surfactante carregado positivamente, como o CTAB, mostra a interação coulombiana entre os sítios negativos da partícula e o deslocamento do PIE para valores maiores de pH (~9,9). A superfície recoberta por moléculas de surfactante evitam a agregação das partículas e permitem que os cristais de CeO_2 se dispersem em solventes orgânicos. As partículas de céria sintetizadas sem surfactante apresentaram diâmetro médio de aglomerados de 0,6 μm , semelhantes aos tamanhos utilizando-se 3-MPA e TGA. O uso do MPS e CTAB permitiu a obtenção de partículas com tamanhos médios de aglomerados de 40nm e 20nm respectivamente. A longa cadeia hidrofóbica permite aumentar a hidrofobicidade da superfície e fornece o menor tamanho de partícula entre todos os surfactantes estudados. À temperatura ambiente, a reação do nitrato de cério (III) em condições alcalinas com amônia resulta na

precipitação de óxido de cério (IV) hidratado. Quando a amônia é adicionada à solução de precursor cério (III), a imediata precipitação de Ce(OH)_3 é observada por causa da baixa constante de solubilidade deste composto ($K_{ps} = 7 \times 10^{-21}$). Em ambientes alcalinos, Ce(OH)_3 é oxidado a íons Ce(IV) hidratados, e então hidrolisados para formar o complexo $[\text{Ce(OH)}_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{(4-x)+}$. Finalmente, o complexo de hidróxido de cério (IV) é deprotonado pelas moléculas de água e a nucleação das nanopartículas de céria ocorrem. O grau de supersaturação do precipitado inicial e a oxidação do cério(III) a Ce(IV) é fortemente afetada pelo íon hidroxila contido no processo. Na ausência de surfactantes, o crescimento do plano (111) domina o plano (200), ou seja, o plano (111) cresce mais rapidamente que o plano (200). Assim os nanocristais apresentaram a morfologia cuboctaédrica. Na presença do surfactante, os monômeros do surfactante preferencialmente se adsorvem no plano (200) e suprimem o crescimento do outro, obtendo-se a morfologia cúbica.

3.5.4.5 Síntese por coprecipitação associada a tratamentos hidrotérmicos e solvotérmicos

Em um vaso de pressão selado, ou autoclave, os solventes podem ser levados a temperaturas acima dos respectivos pontos de ebulição devido ao aumento da pressão autógena gerada pelo aquecimento. A realização de reações nestas condições são chamadas de processamento solvotérmico ou, ao se utilizar água como solvente, processamento hidrotérmico. O ponto crítico da água encontra-se a 374°C e 218 atm. Acima desta temperatura e pressão, a água está em uma condição chamada *supercrítica*. Acima do ponto crítico, os fluidos exibem características de líquidos e gases simultaneamente: as interfaces de sólidos e fluidos supercríticos têm sua tensão superficial diminuída, e além disso, fluidos supercríticos apresentam alta viscosidade e dissolvem facilmente componentes que em condições ambientes possuiriam baixa solubilidade. Alguns processos solvotérmicos envolvem solventes acima do ponto crítico, mas outros apenas utilizam a vantagem do aumento da solubilidade e reatividade de sais metálicos e complexos a elevadas temperaturas e pressões. Em alguns casos, o processo solvotérmico permite a síntese de materiais em temperaturas menores que

aquelas requeridas pelas reações de estado sólido. Os produtos da síntese solvotérmica são geralmente cristalinos e não necessitam de tratamentos térmicos posteriores.³³

A constante dielétrica do solvente é uma medida quantitativa da habilidade do solvente diminuir a atração entre dois íons de cargas opostas. A constante dielétrica é definida pela energia livre para as atrações coulombianas entre duas cargas. A relação entre a concentração da solução saturada em equilíbrio e a constante dielétrica pode ser expressa da seguinte forma¹⁴⁵:

$$X_l = \exp\left(\frac{-\Delta\mu}{kT}\right) \approx \exp\left[-\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon kT (a_+ + a_-)}\right] \quad (35)$$

Onde X_l é identificado como a solubilidade do soluto em qualquer solvente, $\Delta\mu^i$ é a diferença de energia entre o estado associado e o dissociado de dois sistemas. O a_+ e a_- são os raios iônicos dos íons carregados z_+ e z_- , ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo, ϵ é a constante dielétrica do meio, k é a constante de Boltzman, T é a temperatura e e é a carga elementar do elétron. De acordo com a equação, a solubilidade do soluto é proporcional à constante dielétrica da solução. Quanto maior a constante dielétrica, maior é a solubilidade no meio. De acordo com a teoria clássica de nucleação, o tamanho da partícula é dependente da supersaturação do soluto, que afeta a velocidade de nucleação. Isto pode ser expresso pela equação de velocidade de Arrhenius¹⁴⁵:

$$J = A \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \quad (36)$$

Onde J é a velocidade de nucleação, A é uma constante, γ é a tensão interfacial entre o soluto e a solução, v é o número de íons, k é a constante de Boltzmann e S é a supersaturação do soluto. O aumento da supersaturação induz um maior número de núcleos devido ao rápido aumento da taxa de nucleação.

A relação entre a solubilidade e o raio do núcleo pode ser expressa pela equação de Gibbs-Thomson¹⁴⁵:

$$\ln \left[\frac{X}{X_i} \right] = \ln S = \left[\frac{2V_m \gamma}{vRT \xi r} \right] \quad (37)$$

Onde X é a concentração da solução, S é a supersaturação do soluto, ξ é a densidade do sólido, V_m é a massa molar do sólido na solução e R_G é a constante dos gases. Com o aumento da solubilidade do soluto, a supersaturação do soluto é diminuída. Além disso, o raio do núcleo é proporcional à solubilidade do soluto.

A partir destas propriedades, pode-se verificar que a constante dielétrica da solução afeta a nucleação, taxa de crescimento e o raio do núcleo. Além disso, o tamanho dos cristalitos pode ser modulado variando-se o tipo de solvente.¹⁴⁵

Os estudos mais antigos a respeito da síntese hidrotérmica utilizavam temperaturas elevadas ($T > 300^\circ\text{C}$), isto é, em condições supercríticas (para a água, pelo menos), onde o controle da forma dos cristais tinha como objetivo produzir cristais de grandes tamanhos, que tradicionalmente seria difícil de produzir devido ao alto ponto de fusão da céria (2400°C)¹⁴⁶. A maioria dos trabalhos mais recentes de síntese solvotérmica da céria, dos últimos 15 anos, utilizaram condições de menor temperatura, em condições subcríticas ($T < 250^\circ\text{C}$) e o objetivo tem sido controlar a forma dos cristais e o tamanho em escala nanométrica. Uma grande variedade de sais têm sido utilizados como fonte de cério nas reações solvotérmicas, incluindo os contendo Ce^{4+} e os contendo Ce^{3+} , como também o cério metálico. Nos últimos dois casos, a oxidação deve ocorrer durante a síntese, e tem sido sugerido que a oxidação pelo oxigênio do ar ocorre quando os sais de Ce^{3+} são utilizados. A precipitação da céria em temperatura ambiente a partir de soluções de Ce^{3+} é conhecida por ocorrer sem a adição de nenhum oxidante na mistura^{147,148}. A oxidação do Ce^{3+} pode não ser sempre completa: valências mistas do Ce foram observadas por XPS em amostras de CeO_2 preparadas solvotermicamente em etanol a partir de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e o balanço de carga pode ser encontrado pela presença de uma quantidade significativa de hidroxilas, bem como a deficiência de íons oxigênio¹⁴⁹. Apesar da precipitação da céria poder ocorrer em condições ambientes, as reações solvotérmicas são necessárias para proporcionar o maior controle sobre o crescimento dos cristais: a precipitação em temperatura ambiente fornece um

material com partículas menores e essas partículas apresentam uma grande distribuição de tamanhos e formas.

Taniguchi et al.¹⁵⁰ mostraram que o material preparado pela técnica de precipitação convencional é composto de cristalitos agregados de CeO_2 ¹⁵⁰. O uso das condições solvotérmicas permitem o processo de “Ostwald ripening” ocorrer, por meio do qual cristalitos menores produzidos primeiro são consumidos às custas do crescimento de cristais maiores, então por selecionar o solvente ou aditivo da solução, algum grau de controle da forma do cristal pode ser alcançado no produto final¹⁵¹. A substituição de água como solvente por álcoois oferece um maior controle sobre o crescimento do cristal, particularmente para permitir amostras monodispersas de pequenos cristais serem formados. A água pode ser substituída completamente como solvente por etanol para produzir cristalitos esféricos de CeO_2 com dimensões menores que 10nm¹⁵².

Wang et al.¹⁵³ sintetizaram cristalitos nanométricos esféricos de céria (7nm) pelo método solvotérmico utilizando etanol como solvente a 130°C. Os autores dissolveram 0,005 mol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 100ml de etanol. A solução foi aquecida a 130°C em autoclave e resfriada até a temperatura ambiente. O precipitado obtido foi lavado diversas vezes com etanol. Os pós foram aquecidos a 150°C por 24 horas para produzir os cristalitos de céria. O tamanho dos cristalitos e o rendimento variou com a temperatura e tempo de reação. Quando a solução foi tratada solvotermicamente a 130°C por 12h, o rendimento foi maior, com menor tamanho de cristalito. Segundo os autores, os pós sintetizados solvotermicamente em etanol apresentaram-se mais cristalinos que os preparados pela síntese hidrotérmica em água.

O uso de aditivos na solução possui duas funções na síntese controlada de nanocristalitos de céria: primeiramente o controle do crescimento do cristal para levar a um controle do tamanho e forma, e segundo para uma efetiva dispersão dos nanocristais produzidos, evitando a aglomeração. Em reações hidrotérmicas, a presença de hidróxido de sódio permite o controle do tamanho e forma dos cristais de céria produzidos. Mai et al.¹⁵⁴ estudaram a formação do CeO_2 utilizando $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução de NaOH em temperaturas entre 100 e

180°C e encontraram que a forma dos cristalitos produzidos variaram de poliedral, cúbica a bastões com dimensões tão pequenas quanto 10nm, dependendo da concentração de NaOH e da temperatura de reação, com cristais poliédricos sendo formados em concentrações menores. A formação de cristais na forma de bastões na ausência de qualquer molécula surfactante foi atingida por meio do uso de sementes de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ após serem oxidadas a CeO_2 em condições hidrotérmicas. Com o aumento de pH e temperatura, foi mostrado que a dissolução ocorre e cristais na forma de cubos de CeO_2 são formados.

Wu et al.¹⁵⁵ observaram que a adição de ânions nas reações hidrotérmicas permite a formação de nanocubos (na presença de NO_3^-) ou de nanobastões (pela adição de Cl^- , Br^- , I^- ou SO_4^{2-}).

Wang et al.¹⁵⁶ encontraram que a cristalização em solução de amônia na temperatura de 300°C produz cristais de forma octaédrica com faces {100} e {111} com dimensões de 3-10nm, mas sem a presença de surfactantes havia a tendência de aglomeração das nanopartículas.

O uso de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi demonstrado, por Yu et al.¹⁵⁷, ter influência na forma dos cristalitos de céria, com a montagem de cristais na forma de bastões para formar “nano-flores”.

A maior vantagem dos pós finos produzidos pelo método solvotérmico é que podem ser compactados e sinterizados em temperaturas menores que os pós preparados pelos métodos convencionais e são adequados para aplicações que envolvem condutividade iônica. Zhou et al.¹⁵⁸ sintetizaram pós de CeO_2 sem dopagem e com dopagem de Y_2O_3 , com tamanhos de partículas de 10 a 15nm, preparados em condições hidrotérmicas de 10MPa e temperatura de 300°C por 4h. As pastilhas prensadas foram sinterizadas ao ar com taxa de aquecimento de 1-10°C/min até 1350°C. O CeO_2 sem dopagem começou a sinterizar em temperatura de 800-900°C e atingiu a máxima densificação de 95% da densidade teórica na temperatura de 1200°C, e após esta temperatura houve diminuição da densidade. A sinterização isotérmica a 1150°C produziu amostras com a densidade de 98% da densidade teórica e tamanho médio de grão de ~100nm. As

amostras sinterizadas em temperatura acima de 1200°C apresentaram microtrincas. A diminuição na densidade e o aparecimento de microtrincas acima de 1200°C foram atribuídos à reações de óxido-redução levando à formação de vacâncias de oxigênio e evolução de gás O₂. A dopagem com Y₂O₃ proporcionou um aumento na temperatura de início de sinterização e houve o aumento na taxa de sinterização, comparado com a CeO₂ não dopada. As amostras dopadas de CeO₂ não apresentaram microtrincas. A CeO₂ dopada com Y₂O₃ acima de 3mol % foram sinterizadas quase à densidade máxima, apresentando tamanho de grão de ~200nm na temperatura de 1400°C.

Hirano et al.¹⁵⁹ sintetizaram pós nanocristalinos de CeO₂ com tamanho de partículas de 10-25nm aquecendo soluções de sais de cério (IV), na presença de uréia em condições hidrotérmicas, em temperaturas de 120 a 180°C. O tamanho das partículas foi controlado pelo ajuste da concentração de uréia e da temperatura do tratamento hidrotérmico. A cristalinidade e tamanho das partículas da céria sintetizada diminuíram com o aumento da concentração de uréia.

O processo solvotérmico também é amplamente utilizado na síntese de céria dopada em várias temperaturas (100-300°C), diversos períodos de tempo (horas a dias) e aditivos na solução (de bases a orgânicos). Os dopantes utilizados incluem os íons lantanídeos (Gd³⁺, Sm³⁺, Pr³⁺), os cátions (Bi³⁺, Pb²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺), grandes cátions de metais de transição (Zr⁴⁺, Y³⁺) e alguns cátions menores da primeira coluna de metais de transição (Fe³⁺, Ti⁴⁺, Cr⁴⁺, Cu²⁺)¹⁴⁶.

Godinho et al.¹⁶⁰ mostraram que o aquecimento por microondas modifica a forma das partículas de esféricas para bastões, na CeO₂ dopada com Gd³⁺. Os autores demonstraram que o uso de microondas durante o aquecimento no tratamento hidrotérmico diminui o tempo necessário para se obter nanobastões de céria dopada com gadolínia e que a incorporação orientada é o mecanismo dominante responsável pelo crescimento anisotrópico. Considerando a incorporação orientada como um mecanismo estatístico, os autores postularam que o processo de crescimento, conduzido sob aquecimento com irradiação de microondas, aumenta a seção de choque de colisão das partículas.

Singh et al.¹⁶¹ utilizaram o agente complexante dietilenotriamina na síntese de céria dopada para permitir o controle do tamanhos dos cristais. Os autores sintetizaram nanocristalitos com tamanho de 5-10nm de CeO_2 e $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Pr}, \text{Y}$ e Fe) pelo método hidrotérmico utilizando o dietilenodiamina (DETA) e melamina como agentes complexantes. O tamanho dos cristalitos foram ajustados modificando o agente precipitante e a temperatura de reação. Segundo os autores, o CeO_2 e o $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ preparados por este método apresentaram uma maior capacidade de armazenamento de oxigênio comparados com outros métodos presentes na literatura.

Tok et al.¹⁶² observaram que amostras de céria dopada com íons de terras-raras, preparadas na presença de hexametilenotetramina sob condições hidrotérmicas, apresentaram, em geral, cristais maiores ($\sim 25\text{nm}$), em relação à céria não dopada preparada utilizando as mesmas condições ($\sim 16\text{nm}$). Neste trabalho os autores sintetizaram a céria pura e dopada com íons de terras raras (Pr^{3+} , Gd^{3+} e Sm^{3+}) em diferentes concentrações (10, 20 e 30 mol%), pelo método hidrotérmico, verificando a formação de nanopartículas com fraca aglomeração. As partículas de céria não dopada apresentaram tamanhos de 12-16nm, sendo que o tamanho dos cristalitos diminuiu com o aumento da concentração do íon Ce^{3+} . O parâmetro de rede também aumentou com o aumento da concentração do Ce^{3+} . As amostras de céria dopada com terras-raras com dimensões de 13-25nm foram encontradas para adições de 20, 10 e 20 mol% para Pr, Gd e Sm, respectivamente. O tamanho dos cristalitos da céria dopada diminuiu com o aumento da dopagem de terras raras. O parâmetro de rede aumentou levemente com o aumento da dopagem. Os valores de área de superfície específica aumentaram com o aumento da dopagem devido à diminuição do tamanho das partículas.

Oh et al.¹⁶³ analisaram a influência das propriedades dielétricas do solvente utilizado no tratamento solvotérmico, na forma e tamanho de cristalito das partículas de céria. A relação entre a constante dielétrica do solvente e o tamanho das partículas foram investigadas em função da supersaturação do soluto. A influência dos ânions (OH^-) e do meio hidrotérmico ácido no tamanho

das partículas de céria foram estudadas. Neste trabalho, o nitrato de cério e hidróxido de potássio foram dissolvidos separadamente em água destilada na concentração desejada e misturadas a vários tipos de álcoois. A razão volumétrica de álcool para água foi mantida em 2:3. Os álcoois estudados foram o metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) e 1,4-butileno glicol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$). A reação foi conduzida a 50°C com agitação de 100rpm por 12h. Ar foi borbulhado durante a precipitação no reator, como oxidante. Os precipitados foram separados por centrifugação e redispersos em água. O pH das suspensões foi ajustado entre 0,5 a 4,0 com ácido nítrico. O tratamento hidrotérmico foi feito em autoclave em temperaturas de $150\text{-}230^\circ\text{C}$ por 6h, com pressão correspondente de 200 a 800 psi. Após a reação hidrotérmica os pós foram lavados com água destilada e foram secos a 90°C . A constante dielétrica dos álcoois decresce da seguinte forma: etileno glicol (41,4) > metanol (33,0) > 1,4-butileno glicol (31,9) > etanol (25,3). As imagens de microscopia eletrônica de transmissão revelaram que as partículas dos pós preparados com álcoois de constante dielétrica mais elevada mostraram-se maiores, apesar dos mesmos processos e parâmetros empregados. Os resultados indicaram também que o tipo de álcool afeta as propriedades físicas do meio de reação sem alterar o arranjo da estrutura cristalina. As partículas apresentaram a estrutura cúbica tipo fluorita, com tamanho de 20 a 400nm, determinadas por DRX e MET. O tamanho de cristalito das partículas da síntese hidrotérmica aumenta com a constante dielétrica dos álcoois usados na reação de precipitação, com o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico e a diminuição do pH do meio hidrotermal, parâmetros estes que afetam a taxa de nucleação e crescimento do cristal. O tamanho das partículas de céria foram controlados na faixa de 20 a 400nm sem tratamento térmico posterior.

Dikmen et al.¹⁶⁴ estudaram a estrutura, coeficiente de expansão térmica e condutividade elétrica de soluções sólidas do material utilizado como eletrólito de SOFC $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ (para M: Bi, $x=0\text{-}0,1$, e para M: Sm, La e Nd, $x = 0,02$), preparados pelo método hidrotérmico. Quantidades estequiométricas dos nitratos metálicos foram dissolvidos separadamente em água, misturados e coprecipitados com hidróxido de amônio em $\text{pH} = 10$. Os géis precipitados foram selados em recipiente de teflon dentro da autoclave e foram tratados

hidrotermicamente em temperatura de 260°C por 12h. A autoclave foi resfriada até a temperatura ambiente e os pós cristalizados das soluções sólidas de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ (M: Bi, Sm, La e Nd, com $x = 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$ e $0,1$) foram lavados repetidamente com água deionizada e secos em ar à temperatura ambiente. A uniformidade das pequenas partículas (28-59nm) dos materiais permitiu a sinterização das amostras na forma de pastilhas cerâmicas densas em temperaturas de 1300 a 1400°C. A maior condutividade foi encontrada para a composição $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ($\sigma_{700^\circ\text{C}} = 4,46 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, $E_a = 0,52\text{eV}$), predominantemente iônica. Entre as várias co-dopagens, para $x = 0,02$, a maior condutividade foi encontrada para a amostra co-dopada com samário ($\sigma_{700^\circ\text{C}} = 2,88 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, $E_a = 0,67\text{eV}$). A condutividade iônica do óxido com codopagem é quase três vezes maior que a céria com uma única dopagem para a mesma concentração de vacâncias ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ ($\sigma_{700^\circ\text{C}} = 1,51 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, $E_a = 0,83\text{eV}$) é uma ordem de magnitude maior que o eletrólito sólido mais comumente usado, a zircônia estabilizada com ítria nas mesmas temperaturas ($\sigma_{700^\circ\text{C}} \sim 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). Os coeficientes de expansão térmica, determinados por difração de raios X em alta temperatura foram $11,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para o CeO_2 , $12,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para o $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, e aumenta com a co-dopagem para $14,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para o $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,18}\text{Bi}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$. A máxima densidade de potência da célula unitária utilizando o eletrólito $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ foi de 102mW.cm^{-1} , o que é maior do que a amostra com dopagem única, 54mW.cm^{-1} na temperatura de 700°C.

Em outro trabalho, a síntese pelo método hidrotérmico foi utilizada por Dikmen et al.¹⁶⁵ na obtenção de céria dopada com gadolínio em diferentes estequiometrias ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, $x = 0 - 0,3$). As quantidades apropriadas de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidas separadamente em água e, então, misturadas e coprecipitadas com NH_4OH em pH igual a 10. Os géis precipitados foram selados em recipiente de Teflon dentro de autoclave de aço inox e tratados hidrotermicamente a 260°C por 10h. A autoclave foi resfriada até a temperatura ambiente e os pós cristalizados de GDC foram repetidamente lavados com água deionizada e finalmente secos em temperatura ambiente. A maior condutividade elétrica encontrada foi para a composição $\text{Ce}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ ($\sigma_{600^\circ\text{C}} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, $E_a = 0,58 \text{ eV}$), predominantemente iônica ($t_i > 0,95$).

Esta condutividade iônica é uma ordem de grandeza maior que a dos eletrólitos sólidos convencionais de zircônia estabilizada com ítria ($\sigma_{600^{\circ}\text{C}} \sim 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$).

3.6. Propriedades elétricas do NiO

O óxido de níquel possui estrutura cúbica com parâmetro de rede de 4,77Å e é classificado como um isolante Mott-Hubbard com condutividade elétrica DC muito baixa, da ordem de $10^{-11} \Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$ em temperatura ambiente. Entretanto, as propriedades elétrica do NiO nanoestruturado podem variar devido à contribuições de defeitos na estrutura. O aumento da condutividade DC do NiO nanoestruturado tem sido divulgado por alguns autores, e sua origem é devido à presença de um grande número de vacâncias de Ni^{2+} não compensadas presentes nos contornos de grão das nanopartículas¹⁶⁶. Madhu et al.¹³⁷ sintetizaram o NiO por decomposição em duas etapas: (a) aquecimento do cloreto de níquel e etanol amina em temperatura de 175°C e (b) decomposição do complexo formado em temperatura de 350°C por 8h. O tamanho médio de cristalito das amostras foi de 32-45nm. As medidas de condutividade DC foram realizadas entre temperaturas de 30 a 150°C. O maior valor de condutividade no vácuo das amostras, em temperatura de 30°C, foi de $2,15 \times 10^{-5} \Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$. A condutividade elétrica do NiO na faixa de temperatura de -70 a 700°C ocorre devido aos grandes pólarons associados com as vacâncias na banda 2p do oxigênio. A energia de ativação para a condução devido aos pólarons associados com as vacâncias de Ni^{2+} é de 0,6 eV. A mobilidade dos pólarons diminui com o aumento da temperatura. Os tratamentos térmicos em ar em temperaturas de 400-600°C não levaram à criação de vacâncias de Ni^{2+} . A condutividade DC é influenciada pela concentração de vacâncias de O^{2-} . A presença de uma vacância de O^{2-} aniquila o efeito de uma vacância de Ni^{2+} . Se em uma amostra ambas as vacâncias de Ni^{2+} e O^{2-} estão presentes, o efeito das vacâncias de Ni^{2+} somente será evidente se o número de vacâncias de Ni^{2+} for maior que o número de vacâncias de O^{2-} e a condutividade será proporcional ao número de vacâncias de Ni^{2+} não compensadas.

Biju et al.¹⁶⁷ sintetizaram o NiO pelo método de precipitação utilizando o carbonato de amônio e nitrato de níquel. As partículas de carbonato de níquel foram preparadas pela precipitação por arraste químico utilizando o sal etilenodinitrilotetracético ácido dissódico e EDTA como estabilizante. O NiO foi obtido pela decomposição térmica do carbonato de níquel. As amostras foram tratadas termicamente nas temperaturas de 250, 300, 350, 400, 450 e 500°C denominadas N1, N2, N3, N4 e N5, respectivamente. As amostras tratadas termicamente em temperatura de 300°C apresentaram os maiores valores de condutividade nas temperaturas de 150°C, que foram de $1,79 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ e de $2,8 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, respectivamente (Figura 12). Segundo os autores, o mecanismo de condutividade predominante nos cristais de NiO não dopados na faixa de temperatura de -70 a 770°C ocorre devido aos grandes pólarons na banda 2p do O^{2-} .

Figura 12. Condutividade DC das nanopartículas de NiO em função da temperatura.¹⁶⁷

3.7. Redução do Ni²⁺ a Ni⁰

A performance eletroquímica dos compósitos depende fortemente de sua microestrutura. A microestrutura do compósito é uma questão crítica no caso das células suportadas pelo anodo, onde ele é o componente estrutural, e assim possui espessura de centenas de micrômetros. A melhor resposta eletroquímica do material anódico é para uma distribuição uniforme de pequenas partículas de Ni em uma matriz cerâmica também uniforme. Utilizando pós finos e com fases uniformes e homogêneas de NiO-SGDC pode-se produzir cerâmicas também com grãos finos de NiO-SGDC. Os materiais compósitos porosos de Ni-SGDC podem ser obtidos pelo tratamento térmico dos materiais compostos de NiO-SGDC em atmosfera redutora, geralmente pela redução “*in situ*” durante a primeira operação da célula. Durante este processo, o óxido de níquel é convertido em níquel metálico de acordo com a reação^{30,168}:

Como o óxido precursor é confinado dentro da matriz da céria dopada, a redução do volume é convertido em poros. No compósito o SGDC constitui uma matriz tridimensional onde as partículas de níquel e os poros são confinados e a fração de fases é crucial para obter uma boa mobilidade das espécies reagentes e dos elétrons. A microestrutura é também importante para inibir a coalescência dos grãos de Ni durante o processo de sinterização e na temperatura de operação da célula.^{28,29}

Além disso, o estudo dos mecanismos de reação que ocorrem durante a redução do NiO é muito importante, pois permite a definição das condições de processamento para obtenção de uma distribuição uniforme de partículas metálicas finas e de poros dentro do compósito.^{28,29}

A redução do óxido de níquel pelo H₂ é exotérmica e pode ser representada isoladamente pela equação¹⁴⁰:

A constante de equilíbrio da reação (35), K_p , varia de 10^3 a 10^2 na faixa de temperatura de 0-1000°C.¹⁶⁸

As primeiras medidas sistemáticas da redução do NiO foram feitas por Benton e Emmett em 1924¹⁷⁰. Os autores mediram a formação de água como indicação da extensão da reação, (Figura 13), para uma amostra de NiO produzida pelo aquecimento do nitrato de níquel em temperatura de 400°C.

Benton e Emmet¹⁷¹ concluíram que: (1) a redução ocorre na interface entre o NiO e o Ni previamente reduzido; (2) há um efeito auto-catalítico, ou seja, a taxa de redução é proporcional à área interfacial; (3) há um período de indução (nucleação) que depende da natureza da amostra e da temperatura; e (4) a adição de água ao gás redutor diminui a taxa de redução e aumenta o período de indução¹⁴². Esses resultados foram confirmados em 1930 por Taylor e Starkweather¹⁶⁹, que mediram o consumo de hidrogênio durante a redução e demonstraram o efeito catalítico pela adição de níquel metálico ao óxido de níquel.

Figura 13. Dados de redução do NiO de Benton e Emmet, de 4,8g de NiO em temperatura de 205°C.¹⁷⁰

Estes estudos iniciais foram seguidos por outros numerosos que revelaram a complexidade do processo de redução. Entre as principais características que influenciam o período de indução são os defeitos ou a presença de íons de valências diferentes na superfície externa dos grãos de níquel, assim, enfatizando a sensibilidade do início do processo de nucleação a impurezas, parâmetros de preparação e tratamentos prévios. Mesmo a transição de fase termomagnética na temperatura de 260°C produz anomalias na taxa de redução em função da temperatura.

Outras características são sobre o mecanismo predominante para a redução química: (1) dissociação do H_2 , inicialmente pelo NiO durante o período de indução, e em seguida pelo Ni metálico formado na superfície; (2) a difusão superficial dos átomos de hidrogênio para os centros de reação; (3) a ruptura das ligações Ni-O para formar os átomos de Ni^0 ; (4) a nucleação dos átomos de Ni^0 para formar aglomerados metálicos; e (5) o crescimento dos aglomerados na forma de cristalitos.

Koga et al.¹⁷¹ estudaram as reações entre sólidos e o H_2 e representaram o processo de indução como a geração de átomos de níquel na superfície dos grãos de NiO. Seguindo a nucleação, os aglomerados crescem bidimensionalmente através da superfície até a sobreposição total dela, ponto no qual o H_2 rapidamente se dissocia no Ni e a interface aumenta em direção ao centro do grão.

Yu et al.¹⁷² utilizaram pós de YSZ e NiO comerciais com tamanhos médios de partícula entre 1 a 10 μ m para produzir compósitos com diferentes microestruturas. A porosidade dos compósitos foi modificada pela adição do formador de poros “negro de fumo”. As pastilhas compactadas foram sinterizadas em temperatura de 1400°C por 3h. As amostras de Ni-YSZ foram obtidas pela redução dos óxidos compostos sinterizados em atmosfera de 10% H_2 em balanço com Ar, na temperatura de 900°C. Todas as amostras apresentaram condutividade elétrica na faixa entre 10^2 e 10^3 S.cm⁻¹. A condutividade elétrica foi proporcional ao inverso da temperatura absoluta, que é o comportamento típico de sólidos metálicos. Considerando a relativamente baixa condutividade iônica do 8YSZ (~0,2S.cm⁻¹ a 1000°C), a alta condutividade elétrica na faixa entre 10^2 e

10^3 S.cm^{-1} , e o comportamento metálico do compósito, sugerem que a condução elétrica do compósito ocorre através da fase metálica de Ni.

Lin et al.¹⁷³ sintetizaram pós do material composto NiO/YSZ utilizando o método de precipitação pela hidrólise de uréia em duas soluções, uma contendo partículas de YSZ e íons Ni^{2+} , e outra contendo partículas de NiO, e íons de Zr^{4+} , e Y^{3+} . Os resultados indicaram que os vários processos de síntese produziram pós de NiO/YSZ com diferentes formas. Os precursores de NiO foram depositados na superfície das partículas de YSZ, e os pós compósitos de YSZ com NiO foram obtidos. Não foi observado o depósito dos precursores de YSZ na superfície das partículas de NiO, assim, uma mistura de pós uniforme com partículas finas de NiO e YSZ foi obtida. Após a sinterização e redução das amostras, as diferentes características dos pós conduziram a variações de distribuição de Ni na matriz de YSZ e diferentes condutividades dos compósitos. Após a redução em temperatura de 1000°C por 3h, foi observado que a condutividade elétrica para baixas quantidades de NiO (<10% massa), aumenta com o aumento da temperatura, enquanto as amostras com maior quantidade de NiO apresentaram comportamento metálico. A condutividade do compósito preparado por mistura mecânica apresentou o menor valor, enquanto os preparados pela precipitação homogênea com a hidrólise de uréia apresentaram os maiores valores. Segundo os autores, a percolação limite para a condutividade é de cerca de 30 vol% e o valor de saturação é de cerca de 40 vol% de Ni. Na temperatura de 600°C os valores de condutividade das amostras sintetizadas variaram entre 30 e 200 S.cm^{-1} .

Yoshito¹⁷⁴ estudou a cinética de redução em condição não isotérmica de pós de YSZ-NiO submetidos a tratamento térmico a 1350°C por 1 hora, que indicou o início da redução do óxido de níquel em temperatura acima de 420°C para os métodos de síntese de precipitação, mistura de pós e síntese por combustão. No processo de redução em temperatura de 900°C , para os corpos cerâmicos obtidos pelos três métodos de síntese, o mecanismo de redução apresenta cinética de primeira ordem com dois estágios bem definidos para todas as amostras. A fração de NiO reduzido atingiu valores próximos a 80% e porosidades entre 14,6 e 18%.

Muecke et al.¹⁷⁵ prepararam filmes finos do material composto NiO/GDC pelo método de spray pirólise com espessuras entre 150 e 800nm. O tamanho médio de grãos foi de 5-260nm após tratamento térmico ao ar em temperaturas entre 600-1200°C. Após a redução, as microestruturas dos compósitos Ni/GDC ficaram estáveis a 600°C com tamanho de grãos de 53nm. A coalescência dos grãos de níquel foi observada para filmes com grãos menores. O desenvolvimento de uma estrutura de grãos rígida de GDC ajudou a prevenção do crescimento dos grãos de níquel. Os valores de condutividade elétrica dos filmes foram comparados com o estado-da-arte dos compósitos de Ni-YSZ e alcançaram 3000S.cm⁻¹ a 600°C. Os filmes com microestrutura estável não apresentaram degradação de condutividade elétrica após 1400h em temperatura de 570°C, com ciclagem térmica.

O comportamento de óxido-redução dos compósitos de céria dopada – óxido de níquel (NiO-GDC), sintetizados pelo método Pechini, foi estudado pelos autores Gil et al.³⁰ O processo de redução foi analisado por termogravimetria. Os dados de perda de massa durante a redução na isoterma em temperaturas entre 500-700°C foi ajustado a um modelo padrão de difusão para um cilindro para se obter o coeficiente de difusão do material. Os resultados indicaram que em toda a faixa de temperatura estudada, a cinética de redução é controlada pela difusão dos íons O²⁻ através da matriz cerâmica de GDC. A microestrutura foi analisada por MEV e observou-se que havia uma fase uniforme de Ni cercada por poros dentro da matriz cerâmica de GDC. O NiO foi completamente reduzido em temperaturas menores que 700°C em um período de tempo de 180min. Foi confirmado que em atmosferas redutoras e em temperatura de 700°C não houve a redução de Ce⁴⁺ para Ce³⁺ no compósito. Os autores ainda afirmam que não houve dissolução de Ni²⁺ na rede de GDC até a temperatura de 1350°C.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental adotado nas etapas de síntese, processamento e caracterização dos compósitos de SGDC-NiO, assim como a etapa de redução do óxido de níquel contido neste material é apresentado no fluxograma da Figura 14.

A composição da SGDC foi fixada em $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}$, sendo a relação mássica SGDC/NiO = 40:60%, o que corresponde a um volume final de 50% de Ni, recomendado na literatura para aplicações deste material como anodo da IT-SOFC.¹⁷⁶

4.1. Matérias-primas e reagentes empregados

Os pós à base de céria dopada com samária e gadolínio e óxido de níquel foram preparados empregando-se as seguintes matérias-primas e reagentes:

- Cloreto de níquel com pureza superior a 98% em massa, de procedência Aldrich.
- Cloretos de cério, samário e gadolínio obtidos por dissolução do respectivo óxido, com pureza superior a 99,9% em massa, de procedência Aldrich.
- Hidróxido de amônio (agente precipitante).
- Surfactante CTAB (brometo de hexadeciltrimetilamonio)
- Solventes orgânicos grau PA (etanol, butanol e propanol)
- Demais reagentes empregados de grau analítico.
- óxido de níquel e céria dopada com samária e gadolínio de procedência comercial (Fuel Cell Materials - USA) : Ni-GDC-P (60% NiO – 40%GDC) e Ni-SDC-P 10 (60%NiO – 40% SDC 20)

Figura 14. Fluxograma esquemático da metodologia adotada para síntese, processamento e caracterização dos compósitos à base de níquel e céria dopada com samária e gadolínia.

4.2. Procedimento experimental

As etapas de desenvolvimento experimental deste trabalho incluíram: (1) determinação do pH de precipitação dos hidróxidos mistos (2) efeito do CTAB; (3) efeito do solvente empregado no tratamento solvotérmico; (4) estudos de redução do compósito SGDC-NiO; (5) comparação dos compósitos obtidos a partir de pós preparados em laboratório e de procedência comercial; (6) caracterização dos produtos obtidos, incluindo medidas de resistividade elétrica pelo método de 4 pontos DC.

4.2.1. Determinação do pH de precipitação dos hidróxidos mistos (Série 1)

A primeira série de experimentos do presente trabalho consistiu na determinação do pH ótimo de precipitação dos pós com e sem CTAB por titulação de 100mL da solução de íons metálicos com hidróxido de amônio, visando, principalmente, minimizar a formação de complexos solúveis de níquel na forma de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e evitar a perda de níquel. Esta confirmação é dada pela mudança de coloração da solução, que passa de verde para azul quando o complexo solúvel é formado pela adição de excesso de amônia.

4.2.2. Coprecipitação com variação na concentração de CTAB e síntese solvotérmica em butanol (Série 2)

A síntese por coprecipitação foi realizada pela adição da mistura dos cloretos de cério, samário, gadolínio (0,2 mol/l) e níquel (0,1 mol/l) nas proporções desejadas, com e sem o surfactante CTAB $\geq 99\%$ (Aldrich, EUA), na solução de hidróxido de amônio com concentração de 7 mol/l, sob agitação e aquecimento em torno de 98°C. Variou-se a relação molar Metal / CTAB de 1, 2 e 3, com concentrações de CTAB de 0,26 mol/l, 0,12 mol/l e 0,08 mol/l, respectivamente. A concentração micelar crítica do CTAB é de $9,1 \cdot 10^{-4}$ mol/l.¹³⁸

Tendo definido este parâmetro, realizou-se a coprecipitação. Para garantir um maior rendimento de precipitação do níquel, o volume da suspensão foi dobrado,

procedeu-se novamente o aquecimento e filtração. Os géis obtidos foram submetidos à lavagem com água para eliminação dos íons cloreto (teste com AgNO_3). Em seguida os pós foram lavados com etanol e butanol para eliminação de aglomerados fortes e tratados solvotermicamente em meio butanol, aquecendo a 150°C por 16h sob pressão autógena de 220 psi ($\sim 15\text{atm}$) em reator de pressão (*Parr Instrument, 4566 MiniReactor*), em recipiente de teflon, sob agitação.

Os pós foram secos em estufa a 80°C por 24 horas, desagregados em almofariz de ágata, moídos em moinho de bolas por 15 horas em etanol e secos em estufa a 80°C por 24 horas. Os códigos das amostras em forma de pó encontram-se na Tabela 4.

Os pós foram conformados em matriz cilíndrica de aço por prensagem uniaxial a 100MPa. As pastilhas a verde foram sinterizadas ao ar, em forno tipo caixa (*Lindberg/BlueM*), na faixa de temperatura entre 1200 e 1400°C . Adotou-se duas taxas de aquecimento até a temperatura de patamar: de $10^\circ\text{C} / \text{min}$ até 800°C e $5^\circ\text{C} / \text{min}$ até a temperatura de interesse (taxa 1), e também com taxa constante de $5^\circ\text{C} / \text{min}$ (taxa 2). O tempo de patamar foi fixado em 1 h. As codificações das amostras sinterizadas encontram-se na Tabela 5.

Tabela 4. Codificação dos pós em função do uso do surfactante CTAB (Série 2)

Codificação do pó	Relação Metal / CTAB
GSDC/Ni SM	Sem CTAB e sem moagem (SM)
GSDC/Ni	Sem CTAB com moagem
GSDC/Ni 1	1 com moagem
GSDC/Ni 2	2 com moagem
GSDC/Ni 3	3 com moagem

Tabela 5. Codificação das pastilhas em função dos parâmetros de processamento

GSDC/Ni X – ZZZZ – A	
Código da amostra	Parâmetro
X	Relação Metal / CTAB
ZZZZ	Temperatura de sinterização
A	Taxa de aquecimento 1 ou 2 na sinterização

4.2.3. Sínteses com diferentes solventes no tratamento solvotérmico (Série 3)

Após a análise dos resultados, a precipitação utilizando a relação molar $\text{Me}/\text{CTAB} = 2$ foi repetida nas mesmas condições e o tratamento solvotérmico foi realizado em meio butanol, etanol e propanol a 150°C por 16h. Os pós produzidos foram divididos em duas partes: a primeira foi seca em estufa a 80°C por 24h e moída em moinho de bolas por 16h. A segunda parte foi calcinada a 600°C por 1h, moída em moinho de bolas em meio etanol e seca em estufa a 80°C por 24h. Como comparação, dois outros experimentos foram efetuados: (a) sem CTAB, sem tratamento solvotérmico e com destilação azeotrópica, como comparação com trabalhos realizados anteriormente^{103,104}, e (b) sem CTAB e tratamento solvotérmico em butanol. Os pós foram então prensados uniaxialmente em matriz cilíndrica a 100MPa. As pastilhas foram sinterizadas a 1300°C por 1h em forno tipo caixa. Os códigos das amostras são mostrados na Tabela 6. A adição do código C600 identifica as amostras calcinadas a 600°C por 1 h e o código 1300 indica as amostras sinterizadas a 1300°C por 1 h.

Tabela 6. Códigos dos experimentos de acordo com a síntese em função do tratamento realizado nos hidróxidos coprecipitados (Série 3).

AMOSTRA	CTAB	Destilação Azeotrópica	Tratamento Solvotérmico
GSDC/NiO E	SIM	NÃO	Etanol
GSDC/NiO P	SIM	NÃO	Propanol
GSDC/NiO D	NÃO	SIM	NÃO
GSDC/NiO B	NÃO	NÃO	Butanol
GSDC/NiO B2	SIM	NÃO	Butanol

4.2.4. Comparação das cerâmicas sintetizadas em laboratório e comerciais

Visando a comparação entre as amostras cerâmicas sintetizadas neste trabalho com algumas amostras disponíveis no mercado, foram preparados os pós SDC-NiO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$) e GDC-NiO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$).

Os pós SDC-NiO e GDC-NiO foram sintetizados em laboratório por coprecipitação, com o surfactante CTAB, utilizando a relação molar Me/CTAB = 2 e tratamento solvotérmico em etanol a 150°C por 16h. Estes pós foram comparados com os pós comerciais SDC-NiO-p e GDC-NiO-p. Os códigos das amostras encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7. Especificações dos pós comerciais empregados e sintetizados em laboratório.

codificação	procedência	composição química (% em massa)
GDC/NiO-p*	Fuel Cell Materials	60% NiO - 40% GDC10 (Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95})
SDC/NiO-p*	Fuel Cell Materials	60% NiO - 40% SDC20 (Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{1,9})
GDC/NiO**	laboratório	60% NiO - 40% GDC20 (Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9})
SDC/NiO**	laboratório	60% NiO - 40% SDC20 (Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{1,9})

* códigos do fabricante Ni-GDC-p e Ni-SDC-p

** condições de síntese: relação molar Me/CTAB = 2, tratamento solvotérmico em etanol a 150°C por 16h.

A sinterabilidade e microestrutura de compósitos óxido de níquel – céria dopada, de procedência comercial e preparada em escala de laboratório pela técnica de coprecipitação de hidróxidos, também foram comparadas. Os pós foram prensados uniaxialmente em matriz cilíndrica a 100MPa e sinterizados em temperaturas entre 1200 e 1500°C.

4.2.5. Redução do NiO a Ni metálico em atmosfera de hidrogênio (Série 4)

Os compósitos de céria-samaria-gadolínia - níquel (Ni-SGDC), foram obtidos pela redução do NiO-SGDC. A taxa de redução dos compósitos foi avaliada em forno tubular (*Lindberg/Blue M, Tubular Furnace*) com aquecimento a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera inerte de Argônio a 900°C e submetida a atmosfera

reduzida de 4% H₂ em balanço com Ar em diferentes intervalos de tempo. A primeira etapa de redução foi estudada em temperatura de 900 °C em intervalos de 10 a 120 minutos nas amostras coprecipitadas usando o surfactante CTAB nas relações molares de Metal/CTAB=1, 2 e 3, seguido de tratamento solvotérmico em butanol, calcinação a 600°C, prensagem e sinterização a 1350°C por 1 hora com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. A segunda etapa do estudo de redução foi realizada nas temperaturas de 700, 800 e 900°C em intervalos de tempo entre 5 e 240 minutos, nas amostras coprecipitadas usando o surfactante CTAB na relação molar Metal/CTAB = 2, tratadas solvotermicamente em butanol e etanol, calcinação a 600°C, prensagem e sinterização a 1350 °C por 1 hora com taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹.

A redução das cerâmicas produzidas utilizando os pós SDC-NiO, GDC-NiO e os pós comerciais, como comparação, foi realizada após prensagem e sinterização a 1350°C por 1 hora com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. As cerâmicas foram reduzidas nas temperaturas de 700 e 900°C, em intervalos de tempo entre 5 e 120 minutos, em forno tubular, com aquecimento a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera inerte de Argônio e submetida à atmosfera redutora de 4% H₂ em balanço com Ar na isoterma.

4.2.6. Técnicas de Caracterização

Caracterização dos pós:

Os hidróxidos obtidos após secagem foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG) com atmosfera de ar sintético (*Setaram Labsys Instrumentation, TG-DTA/DSC*) e taxa de aquecimento de 10°C/min para observação do comportamento de decomposição desses compostos. A caracterização dos pós calcinados e moídos foi realizada empregando-se as técnicas abaixo relacionadas:

- Difração de Raios X (*Rigaku, Multiflex*) para identificação das fases cristalinas presentes, utilizando-se radiação Cu-K α , coletando-se os dados entre 20° e 80°, com passo de 0,02°/min. Para identificação das fases os

dados obtidos foram comparados às fichas do banco de dados ICDD (*International Crystallography Diffraction Data*).

- Adsorção gasosa (*Quantachrome, Nova 1200*) para medidas de área de superfície específica, com degaseificação a 200°C por 15h e análise de 3 pontos.
- Determinação das isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio a 77K (*Micromeritics, ASAP 2010*).
- Espalhamento de feixes de laser (*CILAS, 1064*) para determinação da distribuição de tamanho de aglomerados, com o material disperso em água e pirofosfato de sódio por 60s em ultrasom.
- Microscopia Eletrônica de Varredura (*Philips, XL30*) para observação da forma das partículas e dos aglomerados, com o material depositado no porta amostra metálico após dispersão em acetona por 60s em ultrasom.

Caracterização das cerâmicas e compósitos:

Para caracterização das amostras sinterizadas empregou-se as seguintes técnicas:

- Determinação da densidade aparente, pelo princípio de Archimedes, de acordo com a equação:

$$\rho_{amostra} = \frac{M_s \times \rho_{\text{água}}}{M_u - M_i} \quad (40)$$

sendo:

ρ = densidade (g.cm⁻³) e

M_s , M_u e M_i = massa da amostra seca, úmida e imersa, respectivamente.

- Determinação da porosidade:

$$P (\%) = \frac{Mu - Ms}{Mu - Mi} \times 100 \quad (41)$$

- Análise microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (*Phillips XL 30*) para observação de superfícies de fratura e polidas. O procedimento de polimento compreendeu o corte longitudinal das amostras com disco de diamante, desbaste e polimento com suspensões de diamante de granulometria 15, 6 e 1 μm e ataque térmico em temperatura 50°C inferior à empregada para sinterização, por 30 minutos, para revelação dos contornos de grão. As amostras foram coladas no porta-amostras com cola de prata.
- Difração de Raios X (*Rigaku, Multiflex*) para identificação das fases cristalinas presentes, nas condições anteriormente descritas.
- Medidas de resistividade elétrica:

Uma das características da condução nos metais é a Lei de Ohm, que estabelece uma relação linear entre a diferença de potencial aplicada no material e a corrente elétrica que surge em seu interior. Ao aplicar uma diferença de potencial entre dois pontos de um material resulta no campo elétrico $\vec{E}$. A densidade de corrente elétrica $\vec{J}$ no material se relaciona com o campo elétrico da seguinte forma¹⁷⁷:

$$\vec{E} = \rho_e \cdot \vec{J} \quad (42)$$

Sendo ρ a resistividade elétrica, que é uma grandeza intrínseca do material analisado. A condutividade elétrica (σ) é definida como o inverso da resistividade elétrica:

$$\sigma = \frac{1}{\rho_e} \quad (43)$$

Partindo das definições de densidade de corrente elétrica e campo elétrico, podemos escrever a equação (37), que define matematicamente a condutividade elétrica DC na forma:

$$\sigma = \frac{i.l}{A.V} \quad (44)$$

Sendo A a área da seção transversal do condutor (cm^2), " l " a distância entre os dois pontos medidos (cm) e V a diferença de potencial aplicada (Volt). A unidade da condutividade é $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ou $\text{S}.\text{cm}^{-1}$ (siemens por centímetro), onde $1\text{S}=1\Omega^{-1}$.

É bastante conhecido o fato que a condutividade dos metais varia com a temperatura. A temperatura é uma grandeza macroscópica que representa a vibração dos átomos do metal e quanto maior é a temperatura, maior é a frequência de vibração. Classicamente, quando os elétrons são forçados a se movimentarem pela ação de um campo elétrico externo, eles colidem com os íons (átomos) que constituem o material. Neste caso, os átomos se comportam como barreiras à passagem dos elétrons dentro do material. Microscopicamente, quanto mais os obstáculos vibrarem, mais difícil torna-se a passagem dos elétrons, diminuindo a condutividade¹⁷⁸. A condutividade elétrica nos metais possui comportamento diferente da condutividade elétrica nos materiais cerâmicos condutores iônicos, que ocorre devido à movimentação de íons pelas vacâncias e é termicamente ativado, ou seja, aumenta com o aumento da temperatura^{179,180}. Além das vacâncias de oxigênio, nas cerâmicas há também o processo de condutividade elétrica devido aos saltos de pólarons¹⁸¹.

As medidas de resistividade elétrica das amostras não reduzidas e reduzidas foram realizadas em um equipamento desenvolvido pelo Laboratório de

Caracterização Elétrica de Componentes de Células a Combustível de Óxido Sólido, do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN.

O sistema utilizado para a medida de resistividade elétrica pelo método de quatro pontas de prova DC consiste em um forno resistivo vertical, com atmosfera controlada, e de uma câmara porta-amostras de Inconel 600 com hastes de alumina e fios platina, conforme Figura 15. A excitação por corrente elétrica é aplicada nas extremidades dos contatos da amostra utilizando uma ponte de resistências LakeShore 370 AC, com valores entre 100 μ A e 10mA e frequência de 13,7Hz. O modelo 370 foi construído em um filtro passa-baixa com constante de tempo de 200 milisegundos. Este filtro é necessário para converter a saída da fase sensível do detector, operando a 13,7 Hz, para um sinal DC estável. Uma filtragem mínima é suficiente para medir pequenos valores de resistência com alta excitação. A queda de potencial é medida pela ponte de resistência entre os contatos internos, conforme Figura 15.a., fornecendo a resistência elétrica da amostra. A temperatura é monitorada por um termopar tipo K, posicionado próximo à amostra, com a tensão medida por um multímetro digital Keithley 2000.

Figura 15. Preparação da amostra com contatos elétricos(a); Detalhe do Porta-amostras (b); Posição da amostra (c); Forno vertical de medição (d). (Fotos cedidas por Everton Bonturin).

A aquisição e registro dos dados são realizados por computador com interface de controle General Purpose Interface Bus (GPIB) da National

Instruments, e de um software desenvolvido na plataforma Labview, Figura 16.

As amostras de SGDC/NiO foram prensadas em matriz cilíndrica de 10mm de diâmetro, sinterizadas a 1350°C e cortadas na forma de barras retangulares. Os contatos elétricos foram pintados com tinta de platina sobre a superfície das amostras, conforme a Figura 15 a, e curados a 600°C por 1h. A taxa de aquecimento foi de 3°C por minuto até 800°C e os dados de resistência e temperatura foram coletados em intervalos de 5 segundos.

Figura 16. Equipamentos utilizados na medida de resistividade pelo método de 4 pontas de prova DC. (Foto cedida por Everton Bonturin).

Inicialmente as amostras não reduzidas foram caracterizadas em ar até a temperatura de 800°C e resfriadas até temperatura ambiente, visando a obtenção da curvas de condutividade iônica da fase de céria dopada.

As amostras foram reduzidas em atmosfera de mistura 96%Ar + 4% H₂ com aquecimento até a temperatura de 800°C e taxa de 3°C/min seguida de resfriamento com a mesma taxa no próprio sistema de medição de resistividade.

A medição da resistividade em atmosfera de 96%Ar + 4% H₂ ocorreu após as amostras estarem reduzidas, com o intuito de verificar-se a condutividade da fase de níquel metálico na amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação do pH de precipitação dos hidróxidos mistos (Série 1)

Com base nas curvas de titulação da solução de íons metálicos com hidróxido de amônio com e sem CTAB, apresentadas na Figura 17, foi definido o pH ótimo de precipitação dos hidróxidos mistos à base de terras raras e níquel. Como já mencionado anteriormente, este estudo visou evitar a perda de níquel na forma de complexos solúveis. Verificou-se, por meio da mudança de coloração da solução de verde para azul, que mantendo o pH final de precipitação em torno de 7,0 minimiza-se a formação de complexos solúveis de níquel na forma de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Observa-se, na Figura 17, que ao aumentar a quantidade de CTAB na solução o pH final aumenta levemente para um mesmo volume de hidróxido de amônio, uma vez que o CTAB é um surfactante à base de amônia. Com base nesses resultados, o volume de hidróxido de amônio utilizado nos experimentos realizados foi ajustado para se obter um pH final de 7,0.

Figura 17. Curvas de titulação das soluções contendo os íons metálicos, sem CTAB e com relação metal / CTAB de 2 e 3.

5.2. Coprecipitação com variação na concentração de CTAB e síntese solvotérmica em butanol (Série 2)

Os resultados dos processos de decomposição térmica TG/DTA das amostras sintetizadas após a precipitação, tratamento solvotérmico em butanol e secagem, como função da adição de butanol, são mostrados nas Figuras 18 e 19. A perda de massa de 15% com o aquecimento ocorreu devido à remoção de água livre até 200°C e, posteriormente, devido aos grupos OH^- dos hidróxidos. Os picos endotérmicos são decorrentes da perda de massa até 300°C. Os picos exotérmicos, entre 200 e 300°C, correspondem à oxidação do Ce^{3+} e à cristalização.²⁴ As amostras sintetizadas com e sem CTAB apresentaram o mesmo comportamento, apesar do CTAB proporcionar uma ligeira aceleração na decomposição térmica e menor perda de massa.

Figura 18. Análise termogravimétrica em função da presença de CTAB, dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}$ /NiO sintetizados por coprecipitação, tratados termicamente em butanol e secos.

Figura 19. Análise térmica diferencial, em função da presença de CTAB dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9} / \text{NiO}$ sintetizados por coprecipitação, tratados termicamente em butanol e secos.

As curvas de distribuição granulométrica dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9} / \text{NiO}$ obtidos pela rota de síntese de precipitação de hidróxidos e tratados solvotermicamente em butanol encontram-se na Figura 20. A análise foi efetuada com os pós dispersos em água e pirofosfato de sódio pela ação de ultrassom por 60s. Observa-se que a moagem é bastante eficiente na redução do tamanho dos aglomerados dos pós sem o surfactante CTAB, cujos valores correspondem a 118,2 μm no pó *GSDC/Ni SM* (sem moagem) e 2,2 μm para a amostra *GSDC/Ni*, submetida à moagem por 15 h em moinho de bolas. O tamanho dos aglomerados dos pós precipitados, utilizando-se CTAB, aumentou significativamente em relação aos pós em que este surfactante não foi utilizado, provavelmente devido à alteração das propriedades superficiais das partículas. O diâmetro médio dos aglomerados, após moagem, dos pós precipitados utilizando o surfactante CTAB foi de 20,8, 88,0 e 73,8 μm (amostras *GSDC/Ni 1*, *GSDC/Ni 2* e *GSDC/Ni 3*, respectivamente).

Figura 20. Curvas de distribuição granulométrica dos pós $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$, obtidos pela rota de síntese de precipitação de hidróxidos e posterior tratamento solvotérmico em butanol.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9} / \text{NiO}$, preparados pela rota de síntese de coprecipitação de hidróxidos e tratados solvotermicamente, encontram-se na Figura 21. Os pós foram preparados por dispersão em acetona sob a ação de ultrassom por 60s e depositados em porta amostras metálico. Observa-se que os pós, encontram-se na forma de aglomerados de tamanho inferior a $2 \mu\text{m}$ de diâmetro. Os aglomerados apresentam forma bastante semelhante, embora os pós *GSDC/Ni 2* e *3*, Figuras 21.c e 21.d, provavelmente sejam constituídos por partículas de menor tamanho. Os valores elevados de área de superfície específica desses pós (cerca de $80 \text{ m}^2/\text{g}$), apresentados na Tabela 8, indicam que estes são formados por partículas nanométricas, podendo também explicar o maior estado de aglomeração dos mesmos, observado na análise de distribuição granulométrica por espalhamento de feixes laser (Figura 20). Cabe mencionar que a formação de partículas com formas diferenciadas em síntese solvotérmica foi observada na literatura, quando a precipitação ocorre dentro da autoclave.¹⁴⁷

Figura 21. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós $\text{Ce}_{0.8}(\text{SmGd})_{0.2}\text{O}_{1.9}/\text{NiO}$ obtidos pela rota de síntese de coprecipitação de hidróxidos na ausência e presença de CTAB tratados solvotermicamente com butanol, após moagem (a) GSDC/Ni, (b) GSDC/Ni 1, (c) GSDC/Ni 2 e (d) GSDC/Ni 3.

Os resultados de difração de raios X dos pós sintetizados, apresentados na Figura 22, exibem a formação da estrutura cristalina cúbica tipo fluorita, característica das amostras de $\text{Ce}_{0.8}(\text{SmGd})_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (ICDD 81-0792)¹⁸², assim como a formação da fase β do hidróxido de níquel (ICDD 14-117)¹⁸³. Este resultado indica que o tratamento solvotérmico em butanol favorece somente a cristalização dos óxidos mistos de terras raras, sendo que o níquel é mantido na forma de hidróxido.

Tabela 8. Valores de área de superfície específica dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ em função da relação molar metal/CTAB.

Amostra	Área de superfície específica (m^2/g)
GSDC/Ni	64,5
GSDC/Ni 1	63,1
GSDC/Ni 2	78,1
GSDC/Ni 3	80,3

Figura 22. Difratomogramas de raios X dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ obtidos pela rota de coprecipitação de hidróxidos na ausência e presença de CTAB e tratados solvotermicamente com butanol.

Os estudos de sinterabilidade das amostras compactadas mostraram que, devido à decomposição térmica do hidróxido de níquel e de resíduos orgânicos em temperaturas mais elevadas, as amostras obtidas com taxa de aquecimento mais elevada (taxa 1 - $10^\circ\text{C} / \text{min}$ até 800°C e $5^\circ\text{C} / \text{min}$ até o patamar)

apresentaram maior tendência à formação de trincas, motivo pelo qual uma taxa mais lenta foi adotada (taxa 2 - taxa constante de 5°C / min até o patamar). Além disso, as cerâmicas sinterizadas em temperatura de 1200°C apresentaram-se bastante frágeis, devido à baixa densidade. As cerâmicas sinterizadas a 1300°C com a taxa de aquecimento 2 apresentaram melhor resistência ao manuseio. Os valores de densidade relativa dessas cerâmicas encontram-se na Tabela 9. Testes preliminares demonstraram que a inclusão da etapa de calcinação nesta rota, em temperaturas de 400 e 600°C, também evita a formação de pré-trincas e auxilia no aumento da resistência ao manuseio, sem alteração significativa na densificação das cerâmicas. Conforme as curvas de TG e DTA das Figuras 18 e 19, a decomposição dos hidróxidos ocorre em temperaturas entre 200 e 600°C.

Tabela 9. Valores de densidade relativa das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$, em função da relação molar metal/CTAB, na etapa de síntese de pós.

Amostra	Densidade relativa dos compactados a verde (% pt)*	Densidade relativa (% pt)*				
		Temperatura de sinterização (°C) - Taxa				
		1200-1	1200-2	1300-1	1300-2	1400-1
GSDC/Ni	38,5	44,5	46,3	77,2	60,3	98,1
GSDC/Ni 1	37,5	46,6	52,3	76,0	67,3	99,5
GSDC/Ni 2	36,3	45,0	40,4	85,1	69,4	96,5
GSDC/Ni 3	35,3	38,5	44,6	67,2	57,9	95,9

* considerando-se a densidade teórica (pt) de 6,9 g/cm³ calculada pela regra das misturas.

Taxa 1: aquecimento de 10°C / min até 800°C e 5°C / min até o patamar

Taxa 2: aquecimento constante de 5°C / min até o patamar

A cerâmica GSDC/Ni 2 sinterizada a 1300°C (Taxa 1) apresenta porosidade adequada para utilização como anodos de Células a Combustível de Óxido Sólido, pois para esta aplicação é requerida uma porosidade de 10 a 20% com o óxido de níquel e cerca de 40% após a redução para níquel metálico. Nesta

condição é permitida a difusão dos gases até a fase tripla reacional, onde o combustível é oxidado. Contudo, devido à grande tendência de formação de trincas em taxas de aquecimento mais elevadas, deve-se também considerar a possibilidade de realizar a sinterização adotando-se a taxa 2.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas sinterizadas a 1300°C por 1 h e taxa de aquecimento de 10°C/min até 800°C e 5°C/min até 1300°C, (Taxa 1), encontram-se na Figura 23.

Figura 23. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ (a)GSDC/Ni-1300-1, (b)GSDC/Ni1-1300-1, (c) GSDC/Ni2-1300-1 e (d)GSDC/Ni3-1300-1.

As cerâmicas produzidas utilizando os pós precipitados com e sem CTAB foram fraturadas e analisadas. Os valores de porosidade das cerâmicas, GSDC/Ni1-1300-1 (Figura 23 b) e GSDC/Ni 2-1300-1 (Figura 23 c) são de aproximadamente 30%, e das cerâmicas GSDC/Ni-1300-1 (Figura 23 a) e GSDC/Ni3-1300-1 (Figura 23 d) de 40%. Apesar da forma dos aglomerados que constituem os pós ser bastante semelhante (Figura 21), as microestruturas das cerâmicas apresentam diferenças com a adição de CTAB na síntese. Observa-se que a amostra da Figura 23 (a) (GSDC/Ni-1300-1) é constituída por grãos de maior tamanho.

A verificação da homogeneidade da distribuição das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e NiO nas amostras polidas e atacadas termicamente foi efetuada utilizando-se a análise de microscopia eletrônica de varredura com a detecção de elétrons retroespalhados. As Figuras 24.a e 24.b são relativas às micrografias da amostra GSDC/Ni-1300-1 obtidas com elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE), respectivamente. A mesma comparação foi realizada para a amostra GSDC/Ni1-1300-1 nas Figuras 24.c e 24.d.

Observa-se que a síntese por coprecipitação e tratamento solvotérmico dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e NiO propiciam a distribuição homogênea dos componentes constituintes na microestrutura. O NiO aparece nas imagens obtidas com elétrons retroespalhados em coloração cinza mais escuro que o $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e apresenta maior crescimento de grãos.

Figura 24. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura por detecção de elétrons secundários e retroespalhados, das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ (a)GSDC/Ni-1300-1SE, (b)GSDC/Ni-1300-1BSE, (c) GSDC/Ni1-1300-1SE e (d)GSDC/Ni1-1300-1BSE.

5.3. Resultados das sínteses com diferentes solventes no tratamento solvotérmico (Série 3)

Na Figura 25 são apresentados os padrões de difração de raios X dos pós de céria - óxido de níquel após o tratamento solvotérmico e calcinação e na Figura 26 os padrões de difração de raios X dos pós de céria dopada com samária – óxido de níquel e céria dopada com gadolínia - óxido de níquel de

origem comercial e sintetizados em laboratório. Após o tratamento solvotérmico os pós são formados por céria com estrutura cúbica tipo fluorita (ICDD 81-0792)¹⁸⁴ e hidróxido de níquel (ICDD 14-117)¹⁸⁵. A etapa de calcinação mantém a estrutura fluorita da céria e forma-se a estrutura monoclinica do óxido de níquel (ICDD 78-0643)¹⁸⁶.

Figura 25. Difrátogramas de raios X dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9} / \text{NiO}$ em função do solvente utilizado no tratamento solvotérmico e da inclusão da etapa de calcinação a $600^\circ\text{C}/1\text{h}$.

Os resultados de difração de raios X (Figura 26) confirmam a formação de óxido de níquel (ICDD 78-0643) e céria (ICDD 81-0792) nos compósitos de origem comercial e sintetizados em laboratório.

Figura 26. Difratogramas de raios X dos pós sintetizados em laboratório e de origem comercial.

As curvas de distribuição de tamanho de partícula apresentados na Figura 27.a. mostram distribuições semelhantes e tamanhos médios de aglomerados de 1 – 1,5 μm para os pós não calcinados e 1,5 – 2,0 μm para os pós calcinados. Nota-se um maior tamanho médio de aglomerados para a amostra GSDC/NiO-P de 5,1 μm e uma curva distinta de distribuição de tamanhos. Por sua vez, o tamanho médio dos aglomerados também é semelhante para todas as amostras, situando-se em torno de 1 μm (Figura 27.b.), com tendência bimodal para os pós comerciais, provavelmente devido diferenças na granulometria entre a céria dopada e óxido de níquel.

(a)

(b)

Figura 27. Distribuição de tamanho dos aglomerados dos pós de (a) $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ em função do solvente utilizado no tratamento solvotérmico e da inclusão da etapa de calcinação e (b) pós com dopagem apenas de samária ou gadolína de origem comercial e sintetizados em laboratório.

Os valores de área de superfície específica dos pós produzidos são apresentados na Tabela 10. Pode-se observar que todos os pós possuem alta reatividade, com valores entre 70-97 m².g⁻¹ para os pós não calcinados, valores estes que são reduzidos com a etapa de calcinação. A maior área de superfície específica foi encontrada para os pós sintetizados com o tratamento solvotérmico em propanol sem calcinação (amostra GSDC/NiO-P). Entre os pós calcinados a amostra GSDC/NiO-PC600 possui a maior área superficial. Os pós GDC/NiO e SDC/NiO possuem área de superfície específica superior, comparativamente aos pós comerciais GDC/NiO-p e SDC/NiO-p, indicando que o método de síntese adotado proporciona maior reatividade aos pós.

Tabela 10. Valores de área de superfície específica dos pós de Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}/NiO em função do solvente utilizado no tratamento solvotérmico e da inclusão da etapa de calcinação.

Amostra	Área de superfície específica (m²/g)	Amostra	Área de superfície específica (m²/g)
GSDC/NiO-E	72,4	GSDC/NiO-EC600	42,6
GSDC/NiO-P	97,5	GSDC/NiO-PC600	72,4
GSDC/NiO-D	81,6	GSDC/NiO-DC600	67,3
GSDC/NiO-B	85,4	GSDC/NiO-BC600	71,9
GSDC/NiO-B2	78,1	GSDC/NiO-B2 C600	74,3
GDC/NiO	57,7	GDC/NiO-p	4,6
SDC/NiO	36,0	SDC/NiO-p	3,2

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura das Figuras 28 e 29 permitem a análise da influência do solvente utilizado no tratamento solvotérmico no tamanho dos aglomerados e sua morfologia. Observa-se que os pós GSDC/NiO-E e GSDC/NiO-P, após calcinados, são formados por placas menores e menos aglomeradas que os pós GSDC/NiO-D e GSDC/NiO-B. Como mostra a Tabela 11, os pós GSDC/NiO-E e GSDC/NiO-P após calcinados e prensados, produzem cerâmicas com maior densidade, provavelmente devido à dispersão

produzida pelo CTAB e/ou formação completa do óxido de níquel após a calcinação. Considerando a densidade teórica do composto de $6,9 \text{ g.cm}^{-3}$, as cerâmicas GSDC/NiO-PC600-1300 atingiram 99% da densidade teórica.

Figura 28. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}$ / NiO das sínteses: (a)GSDC/NiO-E, (b)GSDC/NiO-P, (c)GSDC/NiO-D e (d)GSDC/NiO-B.

Figura 29. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós de $\text{Ce}_{0.8}(\text{SmGd})_{0.2}\text{O}_{1.9}/\text{NiO}$ calcinados: (a)GSDC/NiO-EC600, (b)GSDC/NiO-PC600, (c)GSDC/NiO-DC600 e (d)GSDC/NiO-BC600.

Pode-se observar, pelas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da Figura 30 que os aglomerados relativos aos pós sintetizados são constituídos por partículas de menor dimensão em relação aos pós comerciais, justificando os maiores valores de área superficial. A forma geométrica das partículas é, em sua maioria, arredondada, sendo que amostra GDC/NiO apresenta uma tendência de formar agulhas.

Figura 30. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós GDC/NiO (a); GDC/NiO-p (b); SDC/NiO (c); SDC/NiO-p (d).

As isotermas de adsorção de nitrogênio da Figura 31 exibem perfil classificado como sendo do tipo II (classificação IUPAC), característico de materiais não porosos ou que contém macroporos. Observa-se nas isotermas que a histerese é do tipo H3 (classificação IUPAC), associado a agregados não rígidos de partículas lamelares, originando poros em formato de fenda nos pós de GSDC/NiO, sintetizados por coprecipitação na presença de CTAB, tratados solvotermicamente em propanol, etanol e butanol, calcinados a 600°C por 1 h.

Figura 31. Isotherma de adsorção de N_2 a 77K das amostras GSDC-NiO-BC600, GSDC-NiO-EC600 e GSDC-NiO-PC600.

A homogeneidade das cerâmicas de céria dopada e óxido de níquel foi verificada pela detecção de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE) nas análises de microscopia eletrônica de varredura. As micrografias apresentadas na Figura 32 são relativas às amostras de GSDC/NiO-EC600-1300, e na Figura 33 são relativas às amostras de GSDC/NiO-PC600-1300, polidas e atacadas termicamente. As imagens mostram grãos com tamanho de aproximadamente 100nm e a distribuição homogênea dos componentes constituintes. Os grãos de NiO aparecem mais escuros e maiores que os grãos de $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$.

Para a verificação da distribuição dos elementos na microestrutura das amostras de GSDC/NiO-PC600-1300, foi efetuada a análise de EDS na área circulada em amarelo mostrada na Figura 34.a. A análise química semi quantitativa indicou a presença dos elementos em proporção satisfatória, condizente com a estequiometria nominal.

Figura 32. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9} / \text{NiO}$: (a) (SE)GSDC/NiO-EC600-1300, (b) (BSE) GSDC/NiO-EC600-1300.

Figura 33. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9} / \text{NiO}$: (a) (SE)GSDC/NiO-PC600-1300, (b) (BSE) GSDC/NiO-PC600-1300, (c) (BSE) GSDC/NiO-PC600-1300 (ampliada).

Figura 34. Resultados da análise de EDS-MEV das cerâmicas GSDC/NiO-EC600-1300: (a) Micrografia de MEV, (b) Espectro de EDS da área circulado em amarelo(a).

As micrografias da Figura 35, referentes aos materiais sintetizados em laboratório e aos materiais comerciais, ambos sinterizados a 1500°C, mostram a boa homogeneidade, em todas as amostras, no que se refere à distribuição das fases óxido de níquel (regiões escuras) e óxidos de terras raras (regiões claras). A homogeneidade em relação ao tamanho dos grãos, no entanto é maior para as amostras preparadas a partir de pós sintetizados em laboratório. Este fato pode minimizar problemas futuros provocados pelas diferenças de dilatação térmica dos materiais durante a operação da célula.

Os padrões de difração das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}$ / NiO apresentados na Figura 36, mostram a formação das fases de céria e óxido de níquel.

Figura 35. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfícies polidas e atacadas termicamente dos compósitos sinterizados a 1500°C por 1 hora. SDC/NiO-p (a); SDC/NiO (b); GDC/NiO-p (c); GDC/NiO (d).

Os valores de densidade medidos pelo método de imersão em água encontram-se na Tabela 11. As cerâmicas produzidas com os pós tratados termicamente em etanol e propanol, calcinados e sinterizados a 1300 e 1350°C apresentaram as maiores densidades, atingindo 99% da densidade teórica de aproximadamente $6,9 \text{ g.cm}^{-3}$, calculado pela regra das misturas.

Figura 36. Difratomogramas de raios X das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}$ / NiO em função do solvente empregado no tratamento solvotérmico.

Tabela 11. Densidade das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$.

Amostra	Densidade relativa (% pt)*		
	Sinterização em 1300°C		Sinterização em 1350°C
	Sem calcinação	Calcinação a 600°C	Calcinação a 600°C
GSDC/NiO - E	92,2	98,4	99,7
GSDC/NiO - P	85,6	99,0	99,4
GSDC/NiO - D	86,2	94,4	----
GSDC/NiO - B	70,6	72,6	----
GSDC/NiO - B2	68,4	80,2	99,2

* considerando-se a densidade teórica (pt) de $6,9 \text{ g/cm}^3$ calculada pela regra das misturas.

Os resultados de densidade aparente das amostras comerciais e sintetizadas em laboratório, sinterizadas, são apresentados na Tabela 12. Observa-se a melhor sinterabilidade das amostras sintetizadas por coprecipitação, as quais atingem densificação entre 93,5 e 94,5% DT a 1300 °C.

Tabela 12. Densidade aparente dos compósitos sinterizados por 1 hora pós de procedência comercial (p) e sintetizados em laboratório (lab).

Amostra	densidade aparente (%DT)				
	1200 °C	1300 °C	1350°C	1400 °C	1500 °C
GDC/NiO-p	81,30	87,50	88,05	93,80	95,55
SDC/NiO-p	82,75	84,90	85,00	91,15	95,40
GDC/NiO - lab	83,30	94,50	94,80	95,80	97,50
SDC/NiO - lab	75,20	93,50	94,45	94,80	95,00

*densidade teórica = 6,9 g.cm⁻³

Nesta etapa do trabalho verificou-se que o tratamento solvotérmico dos géis de céria-óxido de níquel coprecipitados na presença do surfactante CTAB utilizando solventes orgânicos propiciou a formação de um compósito homogêneo. Este é um fator importante para materiais aplicados como anodos de Células a Combustível, considerando que este componente depende de uma alta condutividade iônica e eletrônica, e além disso, de uma percolação da fase metálica. O uso do surfactante CTAB na rota de síntese por coprecipitação de Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}/NiO contribuiu para o aumento da área de superfície específica dos pós, e também melhorou a densificação da cerâmica e microestrutura, mais especificamente para os pós tratados com propanol. A etapa de calcinação é necessária para a completa formação do óxido de níquel durante a síntese.

5.4. Redução do NiO a Ni metálico em atmosfera de hidrogênio (Série 4)

5.4.1. Primeira etapa dos estudos de redução

Na Figura 37 são apresentadas as imagens de caracterização microestrutural por microscopia ótica das amostras de Ni-SGDC produzidas a partir dos pós coprecipitados usando o surfactante CTAB com relação molar de Metal/CTAB= 2, seguido por tratamento térmico em butanol, calcinação a 600°C, conformação em prensa uniaxial em forma de barras com pressão aplicada de 275 MPa, e sinterização a 1350°C por 1h. O comportamento da redução dos compósitos foi avaliada em forno tubular sob atmosfera dinâmica de 4% H_2 /Ar, fixando-se a temperatura a 900°C e variando-se o tempo entre 10 e 120 minutos. As imagens ilustram o processo de redução do óxido de níquel em (a) 10 min, (b) 40 min e (c) 60 min. As extremidades em baixo relevo correspondem à parte reduzida do compósito, enquanto a parte central corresponde à parte não reduzida. Observa-se que em 60 min o NiO apresenta-se totalmente reduzido.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras com superfície polida e atacada termicamente de NiO-SGDC sinterizadas a 1350°C após redução por 40 min à 900°C são apresentadas na Figura 38 em aumento progressivo na interface de redução com a barra de escala de (a) 200 μ m, (b) 100 μ m e (c) 20 μ m. A fase de SGDC é representada pela cor branca, a fase de óxido de níquel é representada pela cor cinza escuro, o níquel metálico pela cor cinza claro e os poros pela cor preta. Pode-se observar a distribuição homogênea das fases cerâmica e metálica. Os aglomerados de óxido de níquel apresentam-se com maior tamanho de grão.

Figura 37. Micrografias ópticas das seções transversais do compósito SGDC/Ni₂ reduzido a 900°C por: (a) 10 min, (b) 40 min e (c) 60 min.

Figura 38. Micrografias MEV das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras cerâmicas de NiO-SGDC sinterizadas a 1350°C após redução a 900°C por 40min em aumento progressivo na interface de redução com a barra de escala de: (a) 200µm, (b) 100µm e (c) 20µm.

Na Figura 39 são apresentados os difratogramas de raios X dos compósitos sinterizados de SGDC / NiO, após redução a 900°C por 20, 40, 60 e 120 minutos. Observa-se que com o aumento do tempo de redução, há o desaparecimento dos picos relativos à fase de NiO e o surgimento dos picos de Ni, sendo os picos de reflexões de maior intensidade no NiO de 43,29° (2 θ) e no Ni de 44,50° (2 θ). Os planos de reflexão encontram-se no NiO em 2 θ : 37,26°, 43,29°, 62,88°, 75,42° e 79,41°, no Ni em 2 θ : 44,50°, 51,86° e 76,39° (ICDD 78-0643). Não foi detectada formação de fases secundárias na redução.

Figura 39. Difratogramas de raios X dos compósitos sinterizados de SGDC / NiO, após redução a 900°C por 20, 40, 60 e 120 minutos.

O valor da fração de NiO reduzido foi determinada pela diferença entre a massa inicial e final dividida pela massa de NiO estimada na amostra (60% em massa) em função do tempo. A perda de massa das amostras corresponde à massa de oxigênio liberado em forma de água na redução. As curvas apresentadas na Figura 40.a. mostram que a redução inicialmente ocorre em um

estágio com elevada taxa de conversão de NiO em Ni⁰. Após 20 min a redução ocorre em uma taxa mais lenta. O valor da fração de NiO reduzido total das amostras SGDC-NiO 1 e SGDC-NiO 3 foi de aproximadamente 94%, enquanto o mesmo para a amostra SGDC-NiO 2 foi de 80% e para a amostra SGDC-NiO foi de 100%. A perda de massa em porcentagem, conforme a Figura 38.b. variou de 10% para a amostra SGDC-NiO 2, cerca de 12% para as amostras SGDC-NiO 1 e SGDC-NiO 3 e 14% para a amostra SGDC-NiO.

(a)

(b)

Figura 40. Fração de níquel reduzido a 900°C na cerâmica SGDC-NiO obtida por coprecipitação (a) e perda de massa em função do tempo de redução em atmosfera de hidrogênio (b).

As curvas de densidade aparente e porosidade das amostras de NiO-SGDC após redução em função do tempo, são apresentadas na Figura 39. a. e b. Observa-se que com o aumento da fração reduzida de níquel a densidade hidrostática das amostras diminui, enquanto a porosidade aumenta. A maior porosidade alcançada foi a da amostra SGDC-NiO, com 38% de porosidade, enquanto a menor porosidade foi encontrada pela amostra SGDC-NiO 2, com 24%.

Os valores de redução da fração de NiO pode ser relacionada à densificação das cerâmicas, conforme verificado na Figura 40. As amostras sintetizadas sem CTAB, SGDC/NiO, que apresentaram a menor densificação, e maior porosidade, atingiram a redução da fração total de NiO. Entretanto, mesmo sendo densas, as amostras preparadas com CTAB atingiram elevado grau de redução. A amostra SGDC/NiO apresentou redução de 80% do NiO a Ni metálico.

A partir dos resultados apresentados na Figura 42 observa-se que a reação de redução a 900°C, aquecida em atmosfera inerte e exposta à atmosfera de H₂ em balanço com Ar, apresenta dois estágios bem definidos, conforme descrito na literatura para os anodos Ni-YSZ ⁴⁶. O primeiro estágio ocorre entre 20 e 40 minutos de reação e o segundo mais lento a partir de 40 minutos. A cinética de redução no primeiro estágio é controlada pela taxa de reação química que ocorre na superfície do óxido, ou seja, o hidrogênio é adsorvido na superfície e reage com o óxido. Terminada a reação na superfície, a frente de reação avança para o interior dos grãos e a taxa de redução neste segundo estágio passa a ser controlada pela difusão do gás na superfície de forma que a velocidade de reação diminui drasticamente devido à formação de cristalito de níquel na superfície do óxido.

(a)

(b)

Figura 41. Densidade aparente do compósito NiO-SGDC em função do tempo de redução à 900°C em atmosfera de hidrogênio (a) e a porosidade do compósito em função do tempo de redução em atmosfera de hidrogênio (b).

Figura 42. Curvas de perda de massa e fração de NiO reduzido a 900°C, obtidas por termogravimetria, dos compósitos sinterizados preparados a partir de pós sintetizados com e sem a presença de CTAB, em função do tempo de redução em atmosfera dinâmica de 4% H₂ em balanço com Ar.

5.4.2. Segunda etapa dos estudos de redução

Na segunda etapa foram reduzidas, nas temperaturas de 700, 800 e 900 °C em intervalos de tempo entre 5 e 240 minutos, as amostras coprecipitadas usando o surfactante CTAB na relação molar Metal/CTAB = 2, tratadas termicamente em butanol e etanol, com calcinação a 600°C, prensagem e sinterização a 1350 °C por 1 hora com taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹.

As curvas de perda de massa durante a redução das amostras sinterizadas a 1350° C obtidas por análise termogravimétrica são apresentadas na Figura 43. A redução foi estudada com a inserção de atmosfera composta pela mistura 4% H₂ + 96% Ar desde o aquecimento até a temperatura de 700°C. Observa-se que a perda de massa para as amostras tratadas solvotermicamente em etanol inicia-se em temperatura próxima aos 500° C, enquanto que as amostras tratadas

solvotermicamente em butanol principiam sua redução apenas em temperatura próxima a 600° C. Observa-se também uma maior perda de massa das amostras tratadas em etanol, cerca de 10%, em relação às amostras produzidas com pós sintetizados e tratados em butanol, com cerca de 5% de perda de massa para o mesmo intervalo de tempo de redução de 120 min. Entretanto, observou-se que o tempo de análise foi insuficiente para a completa redução.

(a)

(b)

Figura 43. Curvas de perda de massa durante a redução obtidas por análise termogravimétrica das amostras de SGDC/NiO sinterizadas a 1350°C, produzidas com pós tratados em (a) Butanol e (b) Etanol.

A perda de massa durante a redução das amostras sinterizadas a 1350° C também foi obtida por análise termogravimétrica a partir de isotermas nas temperaturas de 500, 600 e 700°C por 120 minutos em atmosfera de 4% H₂. As curvas da análise termogravimétrica são apresentadas na Figura 44. A redução foi estudada com a inserção de atmosfera composta pela mistura 4% H₂ + 96% Ar ao atingir a temperatura de isoterma. Verifica-se que a temperatura de 500°C é insuficiente para reduzir todo o NiO a Ni metálico em 120min. A perda de massa total esperada na redução do NiO é de cerca de 13%. A redução atingida em 120 minutos na temperatura de 600°C para a amostra sintetizada em etanol foi de 90%. No entanto, deve-se considerar que neste estudo a amostra apresenta espessura de cerca de 2mm, enquanto o anodo de uma célula unitária de SOFC possui espessura da ordem de alguns micrômetros, o que irá diminuir o tempo de redução do óxido de níquel.

Figura 44. Curvas de perda de massa durante a redução obtidas por análise termogravimétrica em isotermas à 500, 600 e 700°C, das amostras de SGDC/NiO sinterizadas a 1350°C, produzidas com pós sintetizados em laboratório.

As imagens de caracterização microestrutural por microscopia ótica das amostras de Ni-SGDC-E em temperatura de 700°C, variando-se o tempo em 30, 60 e 120 min são apresentadas na Figura 45. Verificou-se que as amostras produzidas com pós sintetizados em etanol e butanol reduzidas a 700° C, após

120 minutos ainda não apresentavam-se totalmente reduzidas, conforme também observado por análise termogravimétrica.

Figura 45. Micrografias ópticas das seções transversais do composto NiO-SGDC-E reduzido a 700° C por: (a) 30 min, (b) 60 min e (c) 120 min.

As micrografias da região reduzida obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras com superfície polida NiO-SGDC-B e NiO-SGDC-E após redução à 700°C são apresentadas na Figura 46. A fase de SGDC é representada pela cor branca e o níquel metálico pela cor cinza claro e os poros pela cor preta. Pode-se observar a distribuição homogênea das fases cerâmica e metálica. Os aglomerados de níquel apresentam-se com maior tamanho de grão.

Figura 46. Micrografias MEV das superfícies polidas das amostras do compósito de Ni-SGDC-B e Ni-SGDC-E da região reduzida após redução a 700°C.

Os resultados de densidade e porosidade, Figuras 49 (a) e (b), obtidos indicaram que a temperatura influenciou significativamente a velocidade de redução das amostras, sendo crescente com o aumento de temperatura de 700 para 800 e 900°C. A porosidade atingida para as três temperaturas para pós sintetizados em etanol foram da ordem de 20, 30 e 35% em 240 min, respectivamente.

O aumento da temperatura de 700 para 900°C aumentou significativamente a velocidade de redução das amostras. A porosidade e a densidade não são alteradas significativamente após um período de redução de 2 horas para cada uma das temperaturas estudadas. As temperaturas de redução de 800 e 900°C permitem que sejam atingidos valores de porosidade acima de 30% para as amostras obtidas pelas duas rotas de síntese estudadas, necessários para a percolação dos gases no anodo e para o bom funcionamento da SOFC.

Observa-se a partir das curvas da Figura 47 em todas as isotermas em que há um primeiro estágio de redução linear, mais rápida e um segundo estágio de redução mais lenta, que diminui continuamente, até que a velocidade da reação diminui drasticamente, devido à formação de cristalitos de níquel na superfície dos óxidos, o que torna a superfície dos óxidos menos acessível ao H_2 e dificulta a saída de moléculas de água da superfície dos grãos de óxido de níquel, conforme observado por Yoshito.¹⁷⁵

(a)

(b)

Figura 47. Densidade hidrostática do composto NiO-SGDC (a) e a porosidade (b) do composto, em função do tempo de redução em atmosfera de hidrogênio.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas em laboratório com tratamento solvotérmico em etanol com superfície polida GDC-NiO e SDC-NiO, após redução a 700°C por 60 min são apresentadas nas Figuras 48. (a) e (b). Enquanto as amostras produzidas com pós comerciais com superfície polida GDC-NiO-p e SDC-NiO-p são apresentadas nas Figuras 48. (c) e (d). Pode-se observar uma distribuição mais homogênea das

fases cerâmica e metálica nas amostras produzidas com pós sintetizados em laboratório, comparadas com as amostras produzidas com pós comerciais. As amostras produzidas com pós comerciais apresentam grãos de maior tamanho e mais aglomerados.

Figura 48. Micrografias MEV das superfícies polidas das amostras dos compósitos (a) SDC-NiO, (b) GDC-NiO, (c) SDC-NiO-p e (d) GDC-NiO-p após redução.

Os resultados de densidade e porosidade, Figuras 47 (a) e (b), indicaram que a temperatura aumentou significativamente a taxa de redução das amostras com o aumento de temperatura de 700 para 900°C, assim como das amostras sintetizadas em etanol e butanol. As porosidades atingidas para todas as amostras reduzidas em 900°C foram superiores a 40% após a redução com

tempo de 120 min. Os valores elevados de porosidade atingidos podem ser atribuídos à menor densificação inicial das amostras.

(a)

(b)

Figura 49. Densidade hidrostática dos compostos NiSGDC e NiGDC sintetizados em laboratório e comerciais, em função do tempo de redução em atmosfera de hidrogênio (a) e a porosidade do composto em função do tempo de redução em atmosfera de hidrogênio (b).

5.5. Caracterização elétrica DC

Os valores de condutividade elétrica dos compostos de NiO-SGDC sintetizados em etanol, propanol e butanol são apresentados na Figura 50 e as curvas de Arrhenius da condutividade elétrica são apresentadas na Figura 51. Todos os compostos exibiram comportamento termicamente ativado na faixa de temperatura analisada com valores próximos ou superiores aos observados na literatura. A Tabela 13 apresenta os valores da condutividade elétrica dos compostos produzidos nas diferentes sínteses nas temperaturas de 500, 600 e 700°C e a energia de ativação calculada pelo coeficiente angular da curva de Arrhenius.

Figura 50. Condutividade elétrica em função da temperatura de medição dos compósitos de SGDC/NiO tratados termicamente em etanol, propanol e butanol antes da redução, medida em atmosfera de ar.

Figura 51. Curvas de Arrhenius da condutividade elétrica dos compósitos de SGDC/NiO tratados termicamente em etanol, propanol e buranol antes da redução, medidas em atmosfera de ar.

Tabela 13. Valores de condutividade elétrica dos compósitos de Ni/SGDC tratados termicamente em butanol, propanol e etanol

Amostra	Valores de Condutividade elétrica (S.cm ⁻¹)			Energia de ativação	
	Temperatura (°C)				
	500	600	700	(eV)	(kJ/mol)
Butanol	0,0143	0,0308	0,0571	0,45	43,43
Propanol	0,0028	0,0093	0,0302	0,82	79,46
Etanol	0,0018	0,0053	0,0135	0,84	80,96

Verificou-se que o tratamento térmico em butanol proporcionou a obtenção de amostras com os maiores valores de condutividade elétrica em relação aos tratados em etanol e propanol, nas temperaturas de 500, 600 e 700°C, apresentando também o menor valor de energia de ativação (0,45 eV).

Pode-se considerar que estes valores de condutividade elétrica em ar são relativos à condutividade iônica da fase de SGDC, já que o NiO não apresenta condutividade elétrica significativa nas temperaturas medidas ($\sim 10^{-4}$ S.cm⁻¹), conforme descrito na literatura.^{187, 188}

O valor de condutividade iônica da amostra tratada termicamente em butanol em 600°C foi de 0,03 S.cm⁻¹, acima do valor obtido por Dikmen¹⁶⁶ com a composição Ce_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875} ($\sigma_{600^\circ\text{C}} = 7,5 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹, $E_a = 0,58$ eV) e acima dos valores de condutividade da 8YSZ ($\sim 10^{-4}$ S.cm⁻¹) na mesma temperatura.

O valor de condutividade da amostra sintetizada em butanol na temperatura de 650°C foi de $4,3 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹, superior também ao valor obtido por Muralidharan et al.¹¹⁶ com a composição Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} usando a rota de precipitação homogênea com DEA e NH₄OH, que atingiu condutividades elétricas de $2,03 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹ (processo DEA) e $2,17 \times 10^{-2}$ S/cm (NH₄OH), na temperatura de 650°C. A energia de ativação das amostras foi de 0,58 eV nesta temperatura.

Em 700°C a condutividade iônica da amostra tratada em butanol foi de $5,71 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹, superior à maior condutividade encontrada para a composição Ce_{0,8}Gd_{0,1}Bi_{0,1}O_{2- δ} ($\sigma_{700^\circ\text{C}} = 4,46 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹, $E_a = 0,52$ eV) por Dikmen¹⁶⁵ obtida pela síntese hidrotérmica. Entre as várias co-dopagens para $x = 0,02$, a maior condutividade encontrada por Dikmen foi para a amostra co-dopada com gadolínio e samário ($\sigma_{700^\circ\text{C}} = 2,88 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹, $E_a = 0,67$ eV). A condutividade iônica para a amostra tratada em butanol foi 3,8 vezes maior que do óxido com uma única dopagem para a mesma concentração de vacâncias obtida por Dikmen Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2- δ} ($\sigma_{700^\circ\text{C}} = 1,51 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹, $E_a = 0,83$ eV)¹⁶⁶.

Os valores de condutividade elétrica dos compostos de Ni-SGDC sintetizados em etanol, propanol e butanol, após a redução em atmosfera de 4% H₂ + 96% Ar, são apresentados nas Figuras 52 e 53, e as curvas de Arrhenius da condutividade elétrica são apresentadas na Figura 54. Os compostos apresentaram valores de condutividade elétrica inversamente proporcionais à temperatura, comportamento típico de materiais metálicos. A Tabela 14 apresenta os valores da condutividade elétrica dos compósitos produzidos nas diferentes

sínteses, nas temperaturas de 500, 600 e 700°C, e a energia de ativação calculada pelo coeficiente angular da curva de Arrhenius.

Figura 52. Condutividade elétrica em função da temperatura de medição dos compósitos de SGDC/Ni tratados termicamente em propanol e butanol, em atmosfera composta pela mistura 4% H₂ + 96% Ar.

Figura 53. Condutividade elétrica em função da temperatura de medição dos compósitos de SGDC/Ni tratados termicamente em etanol, em atmosfera composta pela mistura 4% H₂ + 96% Ar.

A ordem de grandeza dos valores de condutividade elétrica das amostras reduzidas, na temperatura de 600°C é de aproximadamente 10^3 S.cm^{-1} , ou seja, 5 ordens de grandeza superior à da céria dopada ($\sim 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$), o que revela novamente o caráter metálico da condutividade obtida.

Os resultados de condutividade elétrica da amostra sintetizada em etanol foram obtidos no segundo dia de análise e, portanto, foram submetidos a um período maior de exposição à atmosfera redutora. Entretanto, os valores de condutividade elétrica foram semelhantes na temperatura de operação da célula.

Estes valores de condutividade elétrica indicam que houve a adequada percolação da fase de níquel metálico em todas as amostras. A percolação da fase de níquel é necessária para coleta de corrente elétrica da TPB de toda a extensão do anodo passando para um circuito externo em direção ao catodo. Os resultados de condutividade elétrica dos materiais compósitos indicam também que houve eficácia e eficiência para que ocorresse a precipitação dos íons de Ni^{2+} no processo de síntese e houve uma distribuição homogênea das partículas de Ni metálico na matriz de SGDC em toda a extensão dos materiais, conforme pode ser verificado também nas micrografias de MEV das Figuras 55 a 57. A quantidade de níquel foi suficiente para a fase tornar-se contínua no interior da amostra com alta condutividade elétrica.

Os valores de condutividade elétrica dos materiais anódicos sintetizados neste trabalho apresentaram-se maiores que os encontrados no trabalho de Fang¹¹⁷ ($\text{Ni-Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, por coprecipitação 573 S.cm^{-1} a 500°C e mistura mecânica 208 S.cm^{-1} a 500°C)¹¹⁷, Lin¹⁷⁴ (200 S.cm^{-1} a 600°C) e levemente inferiores aos obtidos por Muecke¹⁷⁶, para o Ni/GDC, de 3000 S.cm^{-1} na temperatura de 600°C.

Figura 54. Curvas de Arrhenius da condutividade elétrica dos compósitos de SGDC/Ni tratados termicamente em etanol, propanol e butanol, medidas em atmosfera composta pela mistura 4% H₂ + 96% Ar.

Tabela 14. Valores de condutividade elétrica dos compósitos de Ni/SGDC tratados termicamente em butanol, propanol e etanol, após redução

Amostra	Valores de Condutividade elétrica (S.cm ⁻¹)			Energia de ativação	
	Temperatura (°C)				
	500	600	700	(eV)	(kJ/mol)
Butanol	2045	1920	1860	0,057	5,49
Propanol	2290	2160	2140	0,062	5,99
Etanol	3275	2500	1010	0,151	14,60

Figura 55. Micrografias MEV das superfícies polidas das amostras do composto de Ni-SGDC-BC600-1350 após redução, pela detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) retroespalhados (BSE).

Figura 56. Micrografias MEV das superfícies polidas das amostras do composto de Ni-SGDC-EC600-1350 após redução, pela detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) retroespalhados (BSE).

Figura 57. Micrografias MEV das superfícies polidas das amostras do compósito de Ni-SGDC-PC600-1350 após redução, pela detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) retroespalhados (BSE).

6. CONCLUSÕES

A utilização do surfactante CTAB na síntese de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ por coprecipitação de hidróxidos, seguida por tratamento solvotérmico, afeta o estado de aglomeração e a área de superfície específica dos pós e, conseqüentemente a densidade e microestrutura das cerâmicas sinterizadas. Com adição deste surfactante é possível a formação de compósitos quimicamente homogêneos e constituídos por grãos de menor tamanho, em relação às amostras provenientes da coprecipitação sem CTAB. Os compósitos obtidos a partir dos pós sintetizados com CTAB atingem densificação mais elevada, comparativamente aos compósitos não sintetizados com este surfactante. O tratamento solvotérmico foi eficiente para cristalização da céria em temperaturas relativamente baixas (200°C), independentemente do solvente utilizado (etanol, propanol e butanol). Entretanto, a inclusão da etapa de calcinação é necessária para completa formação do óxido de níquel durante o processo de síntese. No que se refere aos resultados de densificação do compósito, o emprego do propanol como solvente mostrou-se mais eficiente, embora bons resultados tenham sido obtidos com etanol e butanol. A comparação com compósitos de procedência comercial indicou que as amostras sintetizadas em laboratório apresentam melhor sinterabilidade devido aos maiores valores atingidos de área superficial dos pós. As microestruturas das cerâmicas produzidas com pós sintetizados em laboratório apresentaram menores tamanhos de grão em comparação com as cerâmicas comerciais, além de serem mais homogêneas.

No processo de redução nas temperaturas de 700 , 800 e 900°C , para amostras sinterizadas a 1350°C por 1 hora, a redução apresenta dois estágios bem definidos para todas as amostras. A primeira etapa corresponde a um comportamento linear de reação de superfície e a segunda etapa é controlada pela difusão do gás pelos poros gerados pela redução do NiO , com a diminuição da taxa de redução. O aumento da temperatura de 700 para 800 e para 900°C aumenta significativamente a taxa de redução do óxido de níquel para níquel metálico. A redução do NiO começa a ocorrer em temperatura próxima a 500°C e,

mais eficientemente, apenas em temperaturas superiores à 600°C. Para as amostras provenientes de pós sintetizados com CTAB, a fração de NiO reduzido em temperatura de 900°C com tempo de redução de 2h atingiu valores entre 80 e 90 %. A redução das cerâmicas, cujos pós foram sintetizados em etanol e butanol, conduziu a uma ampla faixa de valores de porosidade (entre 24 e 52%) em 2h de reação a 900°C, enquanto as mesmas amostras, quando reduzidas a 700°C por 4h, apresentaram valores de porosidade entre 20 e 30%. Por sua vez, para as cerâmicas produzidas com os pós comerciais, os valores de porosidade atingidos foram superiores a 40%, após redução à 900°C por 2h. Esses resultados indicam que a concentração de porosidade gerada, após a redução, está relacionada não apenas à microestrutura, mas também à densificação das cerâmicas após sinterização. Considerando que o valor de porosidade aceitável para um bom funcionamento do anodo, é superior a 30%, a rota de síntese estudada neste trabalho permite um elevado rendimento de redução de NiO contido no compósito à base de céria dopada, sendo comparável aos compósitos preparados com pós comerciais, independentemente à microestrutura gerada. Estes fatores revelam a importância das etapas de processamento dos materiais na obtenção de suas propriedades finais.

A condutividade elétrica da cerâmica cujos pós foram preparados solvotermicamente em butanol foi a maior encontrada dentre as amostras sintetizadas, com valor de $0,03 \text{ S.cm}^{-1}$ na temperatura de 600°C, o qual é superior aos encontrados na literatura, na mesma temperatura, para a céria dopada.

A caracterização elétrica dos compósitos reduzidos em atmosfera de 4% H_2 em balanço com Ar revelou alta condutividade elétrica característica do níquel metálico de forma similar em todas as sínteses, indicando boa percolação da fase metálica. As rotas de síntese e os materiais estudados são, portanto, adequados para a aplicação como anodo das IT-SOFCs.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Síntese dos materiais anódicos utilizando outras estequiometrias de dopagem da céria e concentrações de níquel.
- Avaliação da mobilidade eletroforética das suspensões de hidróxidos de céria dopada preparadas com surfactantes.
- Precipitação dos compósitos utilizando outros solventes dentro da autoclave, juntamente com outros surfactantes, variando-se o tempo e a temperatura de tratamento solvotérmico.
- Utilização de formadores de poros na sinterização dos compósitos de SGDC-NiO.
- Montagem da célula unitária adotando um sistema de deposição eletroforética para deposição do eletrólito de céria aditivada e do catodo de manganito de lantânio em um substrato de níquel-céria aditivada.
- Caracterização da célula unitária por microscopia eletrônica de varredura para observação das interfaces e medidas de espessura das camadas e espectroscopia de impedância eletroquímica para levantamento das curvas de polarização e de impedância eletroquímica em temperaturas elevadas (700 a 1000°C).

8. TRABALHOS PUBLICADOS

Artigos completos publicados em periódicos

1. ARAKAKI, A. R.; CUNHA S.M.; YOSHITO, W. K.; USSUI, V.; LAZAR, D. R. R. Influence of organic solvent on solvothermal synthesis of samaria and gadolinia doped ceria – nickel oxide composites. ***Mater. Sci Forum***, v.727-728, p.1317-1322, 2012.
2. ARAKAKI, A. R.; YOSHITO, W. K.; USSUI, V.; LAZAR, D. R. R. The effect of hydrothermal treatment on samaria and gadolinia doped ceria powders synthesized by coprecipitation. ***Mater. Sci Forum***, v.660-661, p.959 - 964, 2010.

Trabalhos completos publicados em anais de eventos

1. ARAKAKI, A. R., EXNER, L.F., YOSHITO, W. K., USSUI, V., LAZAR, D. R. R. Avaliação da sinterabilidade de materiais à base de céria dopada aplicados como anodo de Células a Combustível de Óxido Sólido In: **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 20º CBECiMat**, 2012, Joinville - SC. **CBECiMat**, 2012.
2. EXNER, L.F., ARAKAKI, A. R, YOSHITO, W. K., USSUI, V., LAZAR, D. R. R. Comparação da cinética de redução dos compósitos de céria – samária – gadolínio- óxido de níquel em atmosfera de hidrogênio em diferentes temperaturas In: **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 20º CBECiMat**, 2012, Joinville - SC. **CBECiMat**, 2012.
3. ARAKAKI, A. R.; YOSHITO, W. K. ; USSUI, V. ; LAZAR, D. R. R. Avaliação microestrutural do compósito de céria – samária – gadolínio – óxido de níquel após redução em atmosfera de hidrogênio. In: **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica - 56º CBC**, 2012, Curitiba - Pr. **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2012.
4. ARAKAKI, A. R. ; CUNHA, S. M. ; YOSHITO, W. K. ; USSUI, V. ; LAZAR, D. R. R. . Efeito do CTAB na síntese solvotérmica em butanol de cerâmicas de céria dopada com samária e gadolínio óxido de níquel. In: **55º Congresso Brasileiro de Cerâmica - 55º CBC**, 2011, Porto de Galinhas - PE. **55º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2011.

5. ARAKAKI, A. R. ; CUNHA, S. M. ; YOSHITO, W. K. ; USSUI, V. ; LAZAR, D. R. R. Influence of organic solvent in solvothermal synthesis of samaria and gadolinia doped ceria – nickel oxide composites. In: **Eight international Latin American Conference on Powder Technology - PTECH, 2011**, Florianópolis – SC. **Eight international Latin American Conference on Powder Technology - PTECH, 2011**.
6. ARAKAKI, A. R., YOSHITO, W. K., USSUI, V., LAZAR, D. R. R. Sinterização em micro-ondas de cerâmicas de céria dopada com samária e gadolínia In: **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 19º CBECiMat, 2010**, Campos do Jordão - SP. **CBECiMat.**, 2010.
7. ARAKAKI, A. R., YOSHITO, W. K., USSUI, V., LAZAR, D. R. R. Avaliação do efeito do butanol na síntese solvotérmica de pós de céria dopada com samária e gadolínia In: 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica - 54 CBC, 2010, Foz do Iguaçu - Pr. **54º Congresso Brasileiro de Cerâmica - 54ºCBC.**, 2010.

Resumos publicados em anais de eventos

1. ARAKAKI, A. R., EXNER, L. F., YOSHITO, W. K., USSUI, V., LAZAR, D. R. R., Caracterização dos compósitos de céria-samária-gadolínia-níquel após redução em atmosfera de hidrogênio em diferentes isoterms. In: **57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica**, 2013, Natal. **Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica**. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2013.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. United Nations Secretary-General's High-level Panel on Global Sustainability. *Resilient People, Resilient Planet: A future worth choosing*. New York: United Nations, jan. 2012.
2. Comissão Mundial Sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (CMMAD). **Nosso futuro comum**, Rio de Janeiro, FGV, 1988.
3. United Nations. Kyoto protocol to the United Nations framework convention on climate change. 1998. Disponível em: <<http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>>. Acesso em mar 2014.
4. ROSENZWEIG, C.; KAROLY, D.; VICARELLI, M.; NEOFOTIS, P.; WU, Q.; CASASSA, G.; MENZEL, A.; ROOT, T. L.; ESTRELLA, N.; SEGUIN, V.; TRYJANOWSKI, P.; LIU, .; RAWLINS, S.; IMESON, A. Attributing physical and biological impacts to anthropogenic climate change. **Nature**, v. 453, p.353-357, 2008.
5. STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renew. & Sust. Energ. Rev.**, v. 6, p.297-306, 2002.
6. SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catal. Today**, v. 77, p. 17-49, 2002.
7. CAMERON, D. S. World developments of fuel cells. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 15, N. 9, p. 669-675, 1990.
8. BARNETT, B. M. TEAGAN, W. P. The role of fuel cells in our energy future. **J. Power Sources**, v. 37, p. 15-31, 1992.
9. EG & SERVICES. **Fuel cells handbook**. Morgantown, W. V.: U.S. Department of Energy. Office of Fossil Energy, 2000.
10. DOKIYA, M. SOFC system and technology. **Solid State Ionics**, v. 152-153, p. 383-392, 2002.
11. ALCAIDE, F.; CABOT, P. L.; BRILLAS, E. Fuel cells for chemicals and energy cogeneration. **J. Power Sources**, v. 153, p. 47-60, 2006.
12. LINARDI, M. **Introdução à ciência e tecnologia de Células a Combustível**. Artliber Editora Ltda, 2010.
13. ALDABÓ, R. Célula **Combustível a hidrogênio. Fonte de energia da nova era**. Artliber Editora Ltda, 2004.
14. MINH, N.Q., Ceramic fuel cells. **J. Am.Ceram. Soc.**, v. 76, p. 563,1993.

15. ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R.J.; IRVINE, J. T.S.; MCEVOUY, A. J.; MOGENSEN, M. B.; SINGHAL, S.; VOHS, J.M. Advanced anodes for high temperature fuel cells. **Nat. Mater.** v.3, p.17-27, 2004.
16. DOKIYA, M. SOFC system and technology. **Solid State Ionics**, v. 152-153, p. 383-392, 2002.
17. KUHARUANGRONG, S.; Ionic conductivity of Sm, Gd, Dy and Er-doped ceria, **J. Power Sources**, v. 171, p. 506-510,
18. ZHA, S.; XIA, C.; MENG, G. Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells. **J. Power Sources**, v. 115, p. 44–48, 2003.
19. HAILE,S.M., Fuel cell materials and components. **Acta Mater.**, v.51, p.5981-6000, 2003.
20. BADWAL, S.P.S. Stability of solid oxide fuel cell components. **Solid State Ionics**, v. 143, p. 39-46, 2001.
21. TIFÉE, E. I.; WEBER, A.; HERBSTTRITT. Materials and technologies for SOFC-components. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 21, p. 1805-1811, 2001.
22. RALPH, J. M.; SCHOELER, A. C.; KRUMPELT, M. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells. **J. Mater. Sci.**, v. 36, p. 1161-1172, 2001.
23. MOLEND, J.; SWIERCZEK,K.; ZAJAC, W. Functional materials for the IT-SOFC. **J. Power Sources** , v. 173, p. 657-670, 2007.
24. DJURICIC, B; PICKERING, S. Nanostructured cerium oxide: preparation and properties of weakly-agglomerates powders. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 19, p.1925-1934, 1999.
25. DATTA, P.; MAJEWSKI, P.; ALDINGER, F. Synthesis and reactivity of gadolinia doped ceria-nickel: A potencial anode material for solid oxide fuel cell. **J. Alloys Comp.**, v. 455, p. 454-460, 2008.
26. HROVAT, M.; HOLC, J.; BERNIK, S.; MAKOVEC, D. Subsolidus phase equilibria in the NiO-CeO₂ and La₂O₃ – CeO₂ – Fe₂O₃ systems. **Mater. Res. Bull.** V. 33, n.8, p.1175-1183, 1998.
27. POUND, B.G. The characterization of doped CeO₂ electrodes in solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, V.52, p.183-188, 1992.
28. TORKNIK, F.S.; KEYANPOUR-RAD, M.; MAGHSOUDIPOU, A.; CHOI, G.M. Effect of microstructure refinement on performance of Ni/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} anodes for low temperature solid oxide fuel cell. **Ceram. Int.**, v.40, p.1341-1350, 2014.

-
29. SARIKAYA, A.; PETROVSKY, V.; DOGAN, F. Development of the anode pore structure and its effects on the performance of solid oxide fuel cells. **Int. J. Hydrogen Energy**, v.38, p.10081-10091, 2013.
 30. GIL, V.; LARREA, A.; MERINO, R.I.; ORERA, V.M. Behaviour of Gd-doped ceria-nickel oxide composites. **J. Power Sources**, v. 192, p. 180-184, 2009.
 31. SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **J. Mater. Chem.**, v. 7, p. 1297-1305, 1997.
 32. REED, J.S. **Principles of Ceramics Processing**. New York: John Wiley & Sons, 2 ed, 1995.
 33. STAMBAUGH, E.P. Hydrothermal processing – an emerging technology. **Mater. Design**, v. 10, n. 4, 1989.
 34. YUAN, Q.; DUAN, H.H.; LI, L.L.; SUN, L.D. ZHANG, Y.W.; YAN, C.H. Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials. **J. Colloid Interface Sci.**, v.335, p.151-167, 2009.
 35. LIU, B.; ZHANG, U. Status and prospects of intermediate temperature solid oxide fuel cells. **J. Univ. Sci. Technol.**, Beijing, v.15, p.84-90, 2008.
 36. STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renew. & Sust. Energ. Rev.**, v. 6, p.297-306, 2002.
 37. SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catal. Today**, v. 77, p. 17-49, 2002.
 38. BARNETT, B. M. TEAGAN, W. P. The role of fuel cells in our energy future, **J. Power Sources**, v. 37, p. 15-31, 1992.
 39. AGNOLUCCI, P. Economics and market prospects of portable fuel cells. **Int. J. Hydrogen Energy**, v.23, p.4319-4328, 2007.
 40. ORMEROD, R. M. Solid oxide fuel cells. **Chem. Soc. Rev.**, v. 32, p.17–28, 2003.
 41. ZHU, W.Z.; DEEVI, S.C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. **Mater. Sci. Eng. B**, v.362, p.228-239, 2003.
 42. TIFÉE, E. I.; WEBER, A.; HERBSTTRITT. Materials and technologies for SOFC-components. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 21, p. 1805-1811, 2001.
 43. GOODENOUGH, J. B.; Ceramic solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 94, p. 17-25, 1997.
 44. FERGUS, J.W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **J. Power Sources**, v. 162, p. 30–40, 2006.

-
45. BADWAL, S.P.S.; FOGER, K. Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review. **Ceram. Int.**, v. 22, p. 257-256, 1996.
 46. OGUMI, Z.; UCHIMOTO, Y.; TSUJI, Y. Preparation of thin yttria stabilized zirconia films by vapor-phase electrolytic deposition. **Solid State Ionics**, v.58, p.345, 1992.
 47. LANG, M.; HEME, R.; SCHAPER, S. Development and characterization of vacuum plasma sprayed thin film solid oxide fuel cells. **J. Therm. Spray Technol.**, v.4, p. 618, 2001.
 48. SETOGUCHI, T.; SAWANO, M.; EGUCHI, K. Application of the stabilized zirconia thin-film prepared by spray pyrolysis method to SOFC. **Solid State Ionics**, v.40, p. 502, 1990.
 49. KIM, S.G.; YOON, S.P.; NAM, S.W. Fabrication and characterization of a YSZ/YDC composite electrolyte by a sol-gel coating method. **J. Power Sources**, v.110, p. 222, 2002.
 50. XU, X.Y.; XIA, C.R.; HUANG, S.G. YSZ thin films deposited by spin-coating for IT-SOFCs. **Ceram. Int.**, v. 31, p. 1061, 2005.
 51. CAI, Z.; LAN, T.N.; WANG, S. Supported Zr(Sc)O₂, SOFCs for reduced temperature prepared by slurry coating and co-firing. **Solid State Ionics**, v.152, p; 583, 2002.
 52. POLITOVA, T.I.; IRVINE, J.T.S. Investigation of scandia-yttria-zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells: Influence of yttria content in system (Y₂O₃)_x(Sc₂O₃)_(11-x)(ZrO₂)₈₉. **Solid State Ionics**, v. 168, p.153, 2004.
 53. INABA, H.; TAGAWA, H. Ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 83, p. 1-16, 1996.
 54. BADWAL, S.P.S.; CIACCHI, F.T.; DRENNAN, J. Investigation of the stability of ceria-gadolinia electrolytes in solid oxide fuel cell environments. **Solid State Ionics**, v. 122, p. 253-262, 1999.
 55. DOSHI, R.; RICHARDS, V.L.; CARTER, J.D.; WANG, X.; KRUMPELT, M. Development of solid-oxide fuel cells that operate at 500°C. **J. Electrochem. Soc.**, v.146, p.1273, 1999.
 56. XIA, F.; CHEN, F.; LIU, M. Reduced-temperature solid oxide fuel cells fabricated by screen printing. **Electrochem. Solid State Lett.**, v.4, n.5, p.52, 2001.
 57. XIA, C.; LIU, M. Low-temperature SOFCs based on Ce_{0.9}Gd_{0.1}CeO₂ fabricated by dry-pressing. **Solid State Ionics**, v.144, n. 3-4, p. 249, 2001.

-
58. LENG, Y.J.; CHAN, S.H.; KHOR K.A.; JIANG, S.P.; CHEANG, P. Effect of characteristics of Y_2O_3/ZrO_2 powders on fabrication of anode supported solid oxide fuel cells. **J. Power Sources**, v. 117, p. 26-34, 2003.
 59. ZHA, S.W.; CHENG, J.G.; FU, Q.X. Ceramic fuel cells based on ceria-carbonate salt composite electrolyte. **Mater. Chem. Phys.**, v.77, n.2, p. 594, 2003.
 60. ZHU, B.; ALBINSSON, I.; ANDERSSON, C. Electrolysis studies based on ceria-based composites. **Electrochem. Commun.**, v.8, n.3, p.495, 2006.
 61. MENG, G.Y.; FU, Q.X.; ZHA, S.W. Novel intermediate temperature ceramic fuel cells with doped ceria-based composite electrolytes. **Solid State Ionics**, v.148, n. 3, p. 533, 2002.
 62. HUANG, P.N.; PETRIC, A. Superior oxygen ion conductivity of lanthanum gallate doped with strontium and magnesium. **J. Electrochem. Soc.**, v. 143, n.5, p. 1644, 1996.
 63. MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G.A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ionics**, v. 129, p. 63-94, 2000.
 64. HUI, S.R.; ROLLER, J.; YICK, S.; ZHANG, X.; DECÈS-PETIT, C.; XIE, Y.; MARIC, R.; GOSH, D. A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes. **J. Power Sources**, v.172, p.493-502, 2007.
 65. INABA, H.; TAGAWA, H. Ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v.83, p.1-16, 1996.
 66. EGUCHI, K.; SETOGUCHI, T.; INOUE, T.; ARAI, H. Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v.52, p.165-172, 1992.
 67. YOSHIDA, H.; DEGUCHI, H.; MIURA, K.; HORIUCHI, M.; INAGAKI, T. Investigation of the relationship between the ionic conductivity and the local structures of singly and doubly doped ceria compounds using EXAFS measurement. **Solid State Ionics**, v.140, p.191-199, 2001.
 68. KIM, D.J. Lattice parameters, ionic conductivities, and solubility limits in fluorite-structure $HF-4+O_2$, $ZR-4+O_2$, $CE-4+O_2$, $TH-4+O_2$ oxide solid – solutions. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.72, p.1415-1421, 1989.
 69. KILNER, J.A. Role of dopant size in determining oxygen ion conductivity in the fluorite structure oxides, In: R. METSELAAR, H.J.M. HEIJINGERS, J. SCHOONMAN (Eds.), **Solid State Chemistry**, Elsevier Science Ltd., Amsterdam, 1982.
 70. RALPH, J.M.; SCHOELER, A.C.; KRUMPELT, M. Composite ceria oxide electrolytes. **J. Mater. Sci.**, v.36, p.1161-1172, 2001.

-
71. RALPH, J.M.; KILNER, J.A.; STEELE, B.C.H. Improving Gd-Doped Ceria Electrolytes for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells. **MRS Symp. Proc.**, v.575, p.309, 2000.
 72. MAGUIRE, E.; GHARBAGE, B.; MARQUES, F.M.B.; LABRINCHA, J.A.; Cathode materials for intermediate temperature SOFCs. **Solid State Ionics**, v.127, p.329-335, 2000.
 73. NIELSEN, J.; HJELM, J. Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes. **Electrochim. Acta**, v.115, p.31-45, 2014.
 74. CHEN, W.X.; WEN, T.L.; NIE, H.W. Study of $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=La, Gd, Sm or Nd) as the cathode materials for intermediate temperature SOFC. **Mater. Res. Bull.**, v.38, n.8, p.1319-1328, 2003.
 75. SOUZA, R.A.D.; KILNER, K.J. Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites: Part I. Oxygen tracer diffusion, **Solid State Ionics**, v.106, n.3-4, p.133, 1996.
 76. DUSASTRE, V.; KILNER, J.A. Optimisation of composite cathodes for intermediate SOFC applications. **Solid State Ionics**, v.126, p.163-174, 1999.
 77. SHAO, Z.P.; HALLE, S.M. A high performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells, **Nature**, v.431, p.170-173, 2004.
 78. LI, S.Y.; LU, Z.; AI, N. Electrochemical performance of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as an intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode, **J. Power Sources**, v. 165, p.97, 2007.
 79. GELLINGS, P.J.; BOUWMEESTER, H.J.M. **The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry**, CRC Press Inc., p. 402, 1997.
 80. HIDEOTO, Y.; SOMEYA, T.; YOSHIDA, T. Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC. **Solid State Ionics**, v. 132, n.3, p.253, 2000.
 81. RINGUEDÉ, A.; BRONIE, D.; FRADE, J.R. Assessment of Ni/YSZ anodes prepared by combustion synthesis. **Solid State Ionics**, v. 146, n.3, p.219, 2002.
 82. ZHA, S.W.; RAUCH, W.; LIU, M.L. Ni- $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ anode for GDC electrolyte-based low-temperature SOFCs. **Solid State Ionics**, v.166, n.3, p.241, 2004.
 83. MCINTOSH, S.; GORTE, R.J. Direct hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells. **Chem. Rev.**, v.104, p.4845-4865, 2004.
 84. HUA, B.; ZHANG, W.; LI, M.; WANG, X.; CHI, B.; PU, J.; LI, J. Improved microstructure and performance of Ni-based anode for intermediate

- temperature solid oxide fuel cells. **J. Power Sources**, v. 247, p.170-177, 2014.
85. ZHANG, J.T.; LIANG, F.L.; CHI, B.; PU, J.; JIAN, L. Enhanced electrochemical performance of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrodes for hydrogen and methane oxidation in solid oxide fuel cells by Pd or $\text{Cu}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ impregnation. **J. Power Sources**, v.200, p.29-33, 2012.
86. TAKEGUCHI, T.; KANI, Y.; YANO, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K.; TSUJIMOTO, K.; UCHIDA, Y.; UENO, A.; OMOSHIKI, K.; AIZAWA, M. Study on steam reforming of CH_4 and C_2 hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets. **J. Power Sources**, v. 112, p.588-595, 2002.
87. SHIRATORI, Y.; SASAKI, K. NiO-ScSZ and $\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ -ScSZ-based anodes under internal dry reforming of simulated biogas mixtures. **J. Power Sources**, v. 180, p.738-741, 2008.
88. PHONGAKSORN, M.; YAN, A.; ISMAIL, M.; IDERIS, A.; CROISET, E. CORBIN, S.; YOO, Y. Investigation of MgO promoted NiO:SDC anode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **ECS Trans.** v.35, p. 1683-1688, 2011.
89. GIL, V.; MOURE, C.; TARTAJ, J. Sinterability, microstructures and electrical properties of Ni/Gd-doped ceria cermets used as anode materials for SOFCs. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 27, p. 4205-4209, 2007.
90. CALLISTER, W.D.JR. **Ciência e engenharia de materiais**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Quinta Edição, Rio de Janeiro, 2002.
91. TIETZ, F.; BUCHKREMER, H. P.; STÖVER, D. Components manufacturing for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 152, p. 373-381, 2002.
92. CÉLÉRIER, S.; LABERTY, C.; ANSART, F; LENORMAND, P.; STEVENS, P. New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. **Ceram. Int.**, v. 32, p. 271-276, 2006.
93. WANG, J.X.; TAO, Y.K.; SHAO, J.; WANG, W.G. Synthesis and properties of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{MnO}_{3+\delta}$ nano-powder prepared via Pechini route. **J. Power Sources**, v. 186, p. 344-348, 2008.
94. BONTURIM, E.; VARGAS, R.A.; ANDREOLI, M.; SEO, E.S.M. Avaliação das propriedades do $\text{Ba}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{Co}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$ para células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária obtido pelo método dos citratos-EDTA. **Cerâmica**, v.59, p.141-146, 2013.
95. BANSAL, N.P.; ZHONG, Z.M. Combustion synthesis of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes. **J. Power Sources**, v. 158, p. 148-153, 2006.

-
96. YOSHITO, W SCAPIN, M.A.; USSUI, V.; LAZAR, D.R.R.; PASCHOAL, J.O.A. Combustion synthesis of NiO/YSZ composite. **Mater. Sci. Forum.**, v.591-593, p.777-783, 2008.
 97. CUSHING, B.L.; KOLESNICHENKO, V.L.; O'CONNOR, C.J. Recent advances in the liquid-phase synthesis of inorganic nanoparticles. **Chem. Rev.**, v. 104, p. 3893-3946, 2004.
 98. DIRKSEN, J.A.; RING, T.A. Fundamentals of crystallization: kinetic effects on particle size distributions and morphology. **Chem. Eng. Sci.**, v.46, p. 2389-2427, 1991.
 99. SUGIMOTO, T. Preparation of monodispersed colloidal particles. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v.28, p.65-108, 1987.
 100. SUGIMOTO, T. General kinetics of Ostwald ripening of precipitates. **J. Colloid Interface Sci.** V.63, p. 16-26, 1978.
 101. SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z.; Advanced synthesis of materials for intermediate – temperature solid oxide fuel cells. **Prog. Mater Sci.**, v.57, p.804, 2012.
 102. FU, Y.P.; WEN, S.B.; LU, C.H. Preparation and characterization of samaria-doped ceria electrolyte materials for solid oxide fuel cells. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 91(1), p. 127-131, 2008.
 103. ARAKAKI, A. R.; YOSHITO, W. K.; USSUI, V.; LAZAR, D. R. R. The effect of hydrothermal treatment on samaria and gadolinia doped ceria powders synthesized by coprecipitation. **Mater. Sci Forum**, v.660-661, p.959 - 964, 2010.
 104. ARAKAKI, A. R. **Obtenção de cerâmicas de céria – samária – gadolína para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido (SOFC)**. 2010. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
 105. VAN HERLE, J.; HORITA, T.; KAWADA, T.; SAKAI, N.; YOKOKAWA, H.; DOKIYA, M. Oxalate coprecipitation of doped ceria powder for tape casting. **Ceram. Int.**, v.24, p.229-241, 1998.
 106. TADOKORO, S.K.; PORFIRIO, T.C.; MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E.N.S. Synthesis, sintering and impedance spectroscopy of 8 mol% yttria- doped ceria solid electrolyte. **J. Power Sources**, v.130, p.15-21, 2004.
 107. LI, J.G.; IKEGAMI, T.; MORI, T. Low temperature processing of dense samarium-doped CeO₂ ceramics: sintering and grain growth behaviors. **Acta Mater.**, v. 52, p.2221-8, 2004.
 108. CHEN, P.L.; CHEN, I.W. Reactive cerium IV oxide powders by the homogeneous precipitation method. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, p.1577-83, 1993.

-
109. LI, J.G.; WANG, Y.R.; IKEGAMI, T.; MORI, T.; ISHIGAKI, T. Reactive 10mol% RE₂O₃ (RE = Gd and Sm) doped CeO₂ nanopowders: synthesis, characterization, and low-temperature intering into dense ceramics. **Mater. Sci. Eng. B**, v.121, p.54-9, 2005.
110. LI, J.G.; IKEGAMI, T.; LEE, J.H.; MORI, T. Characterization and sintering of nanocrystalline CeO₂ powders synthesized by a mimic alkoxide method. **Acta Mater.**, v.49, p.419-26, 2001.
111. NAKANE, S.; TACHI, T.; YOSHINAKA, M.; HIROTA, K.; YAMAGUCHI, O. Characterization and sintering of reactive cerium (IV) oxide powders prepared by the hydrazine method. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.80, p. 3221-4, 1997.
112. GO, Y.B.; JACOBSON, A.J.; Solid solution precursors to gadolinia doped ceria prepared via low-temperature solution route. **Chem. Mater.**, v.19, p. 4702-9, 2007.
113. TOK, A.I.Y.; LUO, L.H.; BOEY, F.Y.C. Carbonate co-precipitation of Gd₂O₃-doped CeO₂ solid solution nano-particles. **Mater. Sci. Eng.**, v. 383, p. 229–234, 2004.
114. ZHANG, T.S.; MA, J.; LUO, L.H.; CHAN, S.H. Preparation and properties of dense Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} ceramics for use as electrolytes in IT-SOFCs. **J. Alloys Compd.**, v.422, p.46-52, 2006.
115. MURALIDHARAN, P.; JO, S.H.; KIM, D.K. Electrical conductivity of submicrometer gadolinia-doped ceria sintered at 1000°C using precipitation-synthesized nanocrystalline powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v91. P.3267, 2008.
116. FANG, X.H.; ZHU, G.Y.; XIA, C.R.; LIU, X.Q.; MENG, G.Y. Synthesis and properties of Ni–SDC cermet for IT-SOFC anode by coprecipitation. **Solid State Ionics**, v.168, p.31, 2004.
117. DING, C.S.; LIN, H.F.; SATO, K.; HASHIDA, T. Synthesis of NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} nanocomposite powders for low-temperature solid oxide fuel cell anodes by co-precipitation. **Scr. Mater.**, v.6, p. 254, 2009.
118. SATO, K.; OKAMOTO, G.; NAITO, M.; ABE, H. NiO/YSZ nanocomposite particles synthesized via co-precipitation method for electrochemically active Ni/YSZ anode. **J. Power Sources**, v.193, p. 185-188, 2009.
119. GO, Y.B.; JACOBSON, A.J.; Solid solution precursors to gadolinia doped ceria prepared via low-temperature solution route. **Chem. Mater.**, v.19, p. 4702-9, 2007.
120. GONG, J.H.; LI, Y.; TANG, Z.L.; ZHANG, Z.T. Enhancement of the ionic conductivity of mixed calcia/yttria stabilized zirconia. **Mater. Lett.**; v. 46, p.115-9, 2000.

-
121. GRGICAK, C.M.; GREEN, R.G.; GIORGI, J.B.; Control of microstructure, sinterability and performance in co-precipitated Ni-YSZ, Cu-YSZ and Co-YSZ SOFC anodes. **J. Mater. Chem.**, v.16, p.885-97, 2006.
 122. LI, S.L.; GUO, R.S.; LI, J.Y.; CHEN, Y.R.; LIU, W.X. Synthesis of NiO-ZrO₂ powders for solid oxide fuel cells. **Ceram. Int.**, v. 29, p.883-6, 2003.
 123. GRGICAK, C.M.; GREEN, R.G.; DU, W.F.; GIORGI, J.B. Synthesis and characterization of NiO-YSZ anode materials: precipitation, calcination, and effects on sintering, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 88, p.3081, 2005.
 124. YOSHITO, W.K.; USSUI, V.; LAZAR, D.R.R.; PASCHOAL, J.O.A. Synthesis and characterization of NiO-8YSZ powders by coprecipitation route. **Mater. Sci. Forum**, v. 498-499, p.612-617, 2005.
 125. NICHOLLS, D. **The chemistry of iron, cobalt and nickel**, Pergamon, Oxford, p. 1128, 1973.
 126. RAMESH, T.N.; KAMATH, P.V. Synthesis of nickel hydroxide: Effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder. **J. Power Sources**, v.156, p. 655-661, 2006.
 127. VIDOTTI, M.; TORRESI, R.; TORRESI, S.I.C. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias. **Quím. Nova**, v.33, n10, p.2176-2186, 2010.
 128. XING, W.; LI, F.; YAN, Z. F.; LU, GQ. Synthesis and electrochemical properties of mesoporous nickel oxide. **J. Power Sources**, v. 143, p. 324-330, 2004.
 129. CUSHING, B.L.; KOLESNICHENKO, V.L.; O'CONNOR, C.J. Recent advances in the liquid-phase synthesis of inorganic nanoparticles. **Chem. Rev.**, v. 104, p. 3893-3946, 2004.
 130. CARREON, M.A.; GULIANTS, V.V. Ordered Meso- and Macroporous Binary and mixed metal oxides. **Eur. J. Inorg. Chem.**, p. 27-43, 2005.
 131. CIESLA, U; SCHUTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 27, p.131-149, 1999.
 132. TUNUSOGLU, Ö; MUÑOZ-ESPÍ, R.; AKBEY, U; DEMIR, M. M. Surfactant-assisted formation of organophilic CeO₂ nanoparticles. **Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 395, p.10-17, 2012.
 133. DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo. Blucher, 2011.

-
134. MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Quim. Nova**, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.
135. FARN, R.J. **Chemistry and technology of surfactants**. Blackwell Publishing, 2006.
136. SALAGER, J.L. **Surfactants: types and uses**. FIRP, Venezuela, 2002.
137. KHAN, M. N. **Micellar Catalysis**. CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, 2007.
138. SAHOO, L.; SARANGI, J.; MISRA, P. K. Organization of amphiles: evidence of pre-micellar aggregates through fluorescence spectroscopy. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 75, p. 859-865, 2002.
139. BEBER, R.C. **Incorporação e reatividade diferencial de ânions em micelas zwitteriônicas de sulfobetâinas**. 2005. Tese (Doutorado em Química) –Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.
140. ROCHA, L.A. **Materiais meso-estruturados luminescentes**. 2010. Tese (Doutorado em Química) – Université Paul Sebatier – França e Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
141. SANTOS, F.K.G.; ALVES, J.V.A.; DANTAS, T.N.C.; DANTAS NETO, A.A.; DUTRA JR., T.V.; BARROS NETO, E.L. **Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo**. 4ºPDPETRO, Campinas, SP, 21-24 de outubro de 2007.
142. EOM, T.W.; KIM, K.H.; KIM, J.S.; JO, M.C.; YOON, H.H. PARK, S.J. Mesoporous NiO-samarium doped ceria fuel cell materials. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v.9, p. 1080-1083, 2009.
143. TERRIBLE, D.; TROVARELLI, A.; LLORCA, J.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G. The preparation of high surface area CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by a surfactant-assisted approach. **Catal. Today**, v.43, p.79-88, 1998.
144. TUNUSOGLU, Ö; MUÑOZ-ESPÍ, R.; AKBEY, U; DEMIR, M. M. Surfactant-assisted formation of organophilic CeO₂ nanoparticles. **Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 395, p.10-17, 2012.
145. OH, M.H.; NHO, J.S.; CHO, S.B.; LEE, J. S.; SINGH, R. K. Novel method to control the size of well-crystalline ceria particles by hydrothermal method. **Mater. Chem. Phys.**, v. 124, p. 134-139, 2010.
146. WALTON, R. I. Solvothermal synthesis of cerium oxides. **Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.**, v. 57, p. 93-118, 2011.
147. WANG, J.; LIU, Q. Ceria – and Cu-doped ceria nanocrystals synthesized by the hydrothermal methods. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.91, p.2706-2708, 2008.

-
148. ZHANG, F.; JIN, Q.; CHAN, S.W. Ceria nanoparticles: size, size distribution, and shape. **J. Appl. Phys.**, v.95, n.8, p.4319-4326, 2004.
149. YAN, L.; XING, X.; YU, R. DENG, J.; CHEN, J.; LIU, C. Facile alcohothermal synthesis of large scale ceria nanowires with organic surfactant assistance. **Physica B**, v.390, p.59-64, 2007.
150. TANIGUCHI, T.; WATANABE, T.; SAKAMOTO, N.; MATSUHITA, N.; YOSHIMURA, M. Aqueous route to size-controlled and doped oganophilic ceria nanocrystals. **Cryst. Growth Des.**, v.8, 3725-3730.
151. WU, N.C.; SHI, E.W.; ZHENG, Y.Q.; LI, W.J. Effect of pH of medium on hydrothermal synthesis of nanocrystalline cerium (IV) oxide powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.85, p.2462-2468, 2002.
152. ZHANG, Y.W.; SI, R.; LIAO, C.S.; YAN, C.H. Facile alcohothermal synthesis, size dependent ultraviolet adsorption, and enhanced CO conversion activity of ceria nanocrystals. **J. Phys. Chem. B**, v.107, p.10159-10167, 2003.
153. WANG, C.; QIAN, Y.; XIE, Y.; WANG, C.; YANG, L.; ZHAO, G. A novel method to prepare nanocrystalline (7nm) ceria. **Mater. Sci. Eng. B.**, v.39, p.160-162, 1996.
154. MAI, H.X.; SUN, L.D.; ZHANG, Y.W.; SI, R.; FENG, W.; ZHANG, H.P.; LIU, H.C.; YAN, C.H. Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. **Phys. Chem. B**, v.109, p.24380-24385, 2005.
155. WU, Q.; ZHANG, F.; XIAO, P.; TAO, H.; WANG, X.; HU, Z.; LU, Y. Great influence of anions for controllable synthesis of CeO₂ nanostructures: from nanorods to nanocubes. **Phys. Chem. C**, v.112, p.17076-17080, 2008.
156. WANG, L.W.; FENG, X. Polyhedral shapes of CeO₂ nanoparticles. **J. Phys. Chem. B**, v.107, p.13563-13566, 2003.
157. YU, R.; YAN, L.; ZHENG, P.; CHEN, J.; XING, X. Controlled synthesis of CeO₂ Flower-like and well-aligned nanorod hierarchical architectures by a phosphate-assisted hydrothermal route. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, p.19896-19900, 2008.
158. ZHOU, F.; ZHAO, X.; XU, H.; YUAN, C. CeO₂ spherical crystallites: synthesis, formation mechanism, size control, and electrochemical property study. **J. Phys. Chem. C**, v.111, p.1651-1657, 2007.
159. HIRANO, M.; KATO, E. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline cerium (IV) powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, p. 786, 1999.
160. GODINHO, M.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E.R. Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods. **Cryst. Growth Des.**, v.8, p.384, 2008.

-
161. SINGH, P.; HEDGE, M.S. Controlled synthesis of nanocrystalline CeO_2 and $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M}=\text{Zr}$, Ti , Pr , Y e Fe) solid solutions by the hydrothermal method: structure and oxygen storage capacity. **J. Solid State Chem.**, v.181, p.3248-3256, 2008.
162. TOK, A.I.Y.; DU, S.W.; BOEY, F.Y.C.; CHONG, W.K. Hydrothermal synthesis and characterization of rare earth doped ceria nanoparticles. **Mater. Sci. Eng. A**, v.466, p.223-229, 2007.
163. OH, M.H.; NHO, J.S.; CHO, S.B.; LEE, J. S.; SINGH, R. K. Novel method to control the size of well-crystalline ceria particles by hydrothermal method. **Mater. Chem. Phys.**, v. 124, p. 134-139, 2010.
164. DIKMEN, S.; ASLANBAY, H.; DIKMEN, E.; SAHIN, O. Hydrothermal preparation and electrochemical properties of Gd^{3+} and Bi^{3+} , Sm^{3+} , La^{3+} , and Nd^{3+} codoped ceria based electrolytes for intermediate temperature-solid oxide fuel cell. **J. Power Sources**, v.195, p. 2488, 2010.
165. DIKMEN, S.; SHUK, P.; GREENBLATT, M.; GOCMEZ, H. Hydrothermal synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions. **Solid States Sci.**, v. 4, p.585-590, 2002.
166. MADHU, G.; BIJU, V. Effect of Ni^{2+} and O^{2-} vacancies on the electrical and optical properties of nanostructures nickel oxide synthesized through a facile chemical route. **Phys. E**, v.60, p.200-205, 2014.
167. BIJU, V.; KHADAR, M.A. DC conductivity of consolidated nanoparticles of NiO . **Mater. Res. Bull.**, v.36, p.21-33, 2001.
168. RICHARDSON, J.T.; SCATES, R.; TWIGG, M.V. X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen, **Appl. Catal., A**, v.246, p.137-150, 2003.
169. TAYLOR, G.B.; STARKWEATHER, H.W.; Reduction of metal oxides by hydrogen, **J. Am. Chem. Soc.**, v.52, p.2314-2325, 1930.
170. BENTON, A.F.; EMMETT, P.H. The reduction of nickelous and ferric oxides by hydrogen. **J. Am. Chem. Soc.**, V. 46, p. 2728–2737, 1924.
171. KOGA, Y.; HARRISON, L.G. Reactions of solids with gases other than oxygen. in: BANFORD, C.H.; TIPPER, C.F.H. Compton (Eds.), **Comprehensive Chemical Kinetics**, v. 21, p.120-148. 1984.
172. YU, J.H.; PARK, G.W.; LEE, S.; WOO, S.K. Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni-YSZ cermet for SOFC anode. **J. Power Sources**, v.163, p.926-932, 2007.
173. LIN, J.D.; WU, Z.L. Effect of synthesis process on the microstructure and electrical conductivity of nickel/yttria-stabilized zirconia powders prepared by urea hydrolisis. **J. Power Sources**, v.194, p.631-639, 2009.

-
174. YOSHITO, W.K. **Estudo de rotas de síntese e processamento cerâmico do compósito NiO-YSZ para aplicação como anodo em células a combustível do tipo óxido sólido**. 2010. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
175. MUECKE, U.P.; GRAF, S.; RHYNER, U.; GAUCKLER, L.J. Microstructure and electrical conductivity of nanocrystalline nickel and nickel/gadolinia-doped ceria thin films. **Acta Mater.**, v.56, p.677-687, 2008.
176. LEE, J.H.; MOON, H.; LEE, H.W.; KIM, W.J. KIM, J.D.; YOON, K.H. Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet. **Solid State Ionics**, v. 148, p.15-26, 2002.
177. GIROTTO, E.M.; SANTOS, I.A. Medidas de resistividade elétrica *dc* em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Quim. Nova**, v.25, n.4, p.639-647, 2002.
178. BAGNATO, V.S.; RODRIGUES, V. Análogo mecânico para condutividade elétrica dos metais:Efeito da temperatura. **Rev. Bras. Ens. Fís.**, v.28, n.1, p.35-39, 2006.
179. SKINNER, S.J.; KILNER, J.A. Oxygen ion conductors. **Mater. Today**, v.7021, p.30-37, 2003.
180. KHARTON, V.V.; MARQUES, F.M.B.; ATKINSON, A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. **Solid State Ionics**, v. 174, p.135-149, 2004.
181. TULLER, H.L.; NOWICK, A.S. Small polaron electron transport in reduced CeO₂ single crystals. **J. Phys. Chem. Solids**, v.38, p.859-867, 1977.
182. ESCRIBANO, V.S.; LÓPEZ, E.F.; PANIZZA, M; RESINI, C.; AMORES, J.M.G.; BUSCA, G. Characterization of cubic ceria-zirconia powders by X-ray diffraction and vibrational and electronic spectroscopy. **Solid State Sci.**, v.5, p.1369-1376, 2003.
183. CAI, F.S.; ZHANG, G.Y.; CHEN, J.; GOU, X.L.; LIU, H.K.; DOU, S.X. Ni(OH)₂ tubes with mesoscale dimensions as positive-electrode materials of alkaline rechargeable batteries. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v.43, p.4212-4216, 2004.
184. ESCRIBANO, V.S.; LÓPEZ, E.F.; PANIZZA, M; RESINI, C.; AMORES, J.M.G.; BUSCA, G. Characterization of cubic ceria-zirconia powders by X-ray diffraction and vibrational and electronic spectroscopy. **Solid State Sci.**, v.5, p.1369-1376, 2003.
185. CAI, F.S.; ZHANG, G.Y.; CHEN, J.; GOU, X.L.; LIU, H.K.; DOU, S.X. Ni(OH)₂ tubes with mesoscale dimensions as positive-electrode materials of alkaline rechargeable batteries. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v.43, p.4212-4216, 2004.

186. KAMAL, H.; ELMAGHRABY, E.K.; ALI, S.A.; HADY, K.A. Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis. **J. Cryst. Growth**, v.262, p.424-434, 2004.
187. MORIN, F.J. Electrical properties of NiO. **Phys. Rev.**, v.93, n.6, p.1199-1204, 1954.
188. FARHI, R.; PETOT-ERVAS, G. Physico chemical properties of nickel oxide at high temperature. **J. Phys.**, v.37, n.12, p.438-442, 1976.