



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

Desenvolvimento de nanoestruturas 2D à base de céria para deposição de camadas finas aplicadas a células a combustível de óxido sólido

LETÍCIA PÓRAS REIS DE MORAES

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

**Orientador:
Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca**

**São Paulo
2021**

INTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Desenvolvimento de nanoestruturas 2D à base de céria para
deposição de camadas finas aplicadas a células a combustível de óxido
sólido**

Versão corrigida

Versão original disponível no IPEN

LETÍCIA PÓRAS REIS DE MORAES

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

Orientador:
Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca

São Paulo

2021

Auxílio CNPq: Processo nº 141740/2016-7.
Auxílio CAPES período sanduíche: nº 88881.187628/2018-01

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

MORAES, Letícia P. R. **Desenvolvimento de nanoestruturas 2D à base de céria para deposição de camadas finas aplicadas a células a combustível de óxido sólido** 2021. 167 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Póras Reis de Moraes, Letícia
Desenvolvimento de nanoestruturas 2D à base de céria para deposição de camadas finas aplicadas a células a combustível de óxido sólido / Letícia Póras Reis de Moraes; orientador Fabio Coral Fonseca. -- São Paulo, 2021.
167 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. SOFC. 2. camada de barreira. 3. céria dopada com gadolínio. 4. controle de morfologia. 5. nanoestruturas bidimensionais. I. Coral Fonseca, Fabio, orient. II. Título.

MORAES, Letícia P. R. **Desenvolvimento de nanoestruturas 2D à base de céria para deposição de camadas finas aplicadas a células a combustível de óxido sólido** 2021.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de doutor em ciências.

Aprovado em 30/09/2021

Banca Examinadora

Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca – Presidente da Banca

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

São Paulo, Brasil

Prof. Pedro Henrique Cury Camargo

Universidade de Helsinque

Helsinque, Finlândia

Prof. Thenner Silva Rodrigues

Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Rio de Janeiro, Brasil

Profa. Eliana Navarro dos Santos Muccillo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

São Paulo, Brasil

DEDICATÓRIA

À minha filha, Melissa

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca, por ter me recebido em seu laboratório desde o estágio que fiz durante o meu mestrado. Agradeço pela compreensão quando decidi trocar meu plano de trabalho de doutorado, me auxiliando na migração de baixas para altas temperaturas e todo o desafio relacionado com a minha mudança para São Paulo. Obrigada pelos ensinamentos acadêmicos e profissionais, apoio e cobranças. Foram anos de muito aprendizado!

Gostaria de agradecer à Dra. Debora Marani, por me iniciar no mundo das nanoestruturas com diferentes morfologias, pela paciência, gentileza, apoio, ensinamentos e, principalmente, pelo entusiasmo contagiante de sempre, que tanto me inspirou a seguir em frente.

Ao Prof. Dr. Ziqi Sun, pela oportunidade de desenvolver meu estágio no exterior em seu grupo de pesquisa. Obrigada pela infraestrutura e apoio oferecidos, pelos ensinamentos e contribuições valiosas para o meu trabalho. O estágio realizado em seu grupo foi uma experiência extremamente enriquecedora, tanto profissionalmente quanto pessoalmente.

Aos professores e funcionários do Centro de Células à Combustível e Hidrogênio (CECCO), que colaboraram direta ou indiretamente com a realização deste trabalho, por toda ajuda, ensinamentos e análises realizadas. Aos profissionais dos outros laboratórios de IPEN que me auxiliaram desde reagentes emprestados até análises de microscópio.

Aos membros das minhas bancas de qualificação, tópicos especiais e defesa, Dr. Pedro Camargo, Dr. Thenner Rodrigues, Dr. Estevam Spinacé, Dr. Thiago Lopes e Dra. Eliana Muccillo, pelas contribuições a este trabalho.

Aos colegas e amigos do IPEN, pelo convívio sempre amigável, em especial a todos que em algum momento desses anos fizeram parte da “turma de baixo”, dividindo almoços, cafezinhos, risadas e desabafos. Vocês fizeram eu me sentir em casa!

Aos colegas de laboratório que tive o prazer de dividir a bancada, pela parceria, discussões e contribuições valiosas, ajuda em experimentos, e amizade. Em especial, à minha família científica, Marina e Lays, por todo apoio, amizade, trocas, horas de experimentos, alegrias e choros que compartilhamos. Com certeza

a minha jornada em São Paulo só foi possível graças ao suporte de vocês. Muito obrigada amores!

Aos amigos que fiz em SP, em especial Carol, Filipe e Cíntia, pela acolhida, apoio, amizade e partilhas. Muito obrigada por deixarem a minha jornada mais leve! Aos amigos que fiz em Brisbane, Ju, Eli, Michael, Stuart, Steff e Mirrian. Obrigada por tanta ajuda, tanta intensidade e tantas risadas! E aos que continuaram me apoiando mesmo de longe no RS, Gina's Club pra sempre!

Ao Robson, que transformou a minha vida e me deu o melhor presente de todos, e à Melissa por nos escolher. Não tenho palavras pra agradecer à presença de vocês na minha vida, só amor. Muito obrigada por tanto!

Agradeço também às vovós Lourdes e Michele, por cuidar da nossa pequeninha para que eu pudesse escrever esta tese.

Finalmente, agradeço à minha família, Michele, Cezar, Vanessa, Pedro e Fifi por todo amor, compreensão e suporte, sem vocês nada disso seria possível! Obrigada por entenderem minha ausência nesses últimos anos (que não foram fáceis), por me apoiar e incentivar a todo momento e por me motivar a me tornar um ser humano melhor. Vocês são meus pilares, minha força e minha inspiração diária!

RESUMO

MORAES, Letícia P. R. ***Desenvolvimento de nanoestruturas 2D à base de céria para deposição de camadas finas aplicadas a células a combustível de óxido sólido*** 2021. 167 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Células a combustível de óxido sólido (SOFC) têm um grande potencial para fornecer energia limpa com alta eficiência energética. Entre os materiais utilizados, o óxido de cério é usado nas SOFC de última geração em diferentes componentes. Assim, este estudo teve como foco a obtenção de óxido de cério dopado com gadolínio (CGO) para a aplicação como camada de barreira em SOFC, impedindo a degradação da célula pela difusão de espécies químicas entre o eletrólito e o catodo, e como suporte no catalisador Ni-CGO para produção de H₂ via reforma interna. Um extensivo e sistemático estudo foi realizado, onde diferentes metodologias de síntese foram desenvolvidas e otimizadas para obtenção de CGO com diversas morfologias, visando à obtenção de nanoestruturas bidimensionais (nanofolhas) de CGO que permitam o controle das propriedades eletroquímicas, catalíticas e microestruturais das camadas funcionais. O método de coprecipitação foi utilizado para a produção de nanoestruturas resultando em diferentes morfologias como nanofitas e nanoesferas. Ajustando-se os parâmetros de síntese foi desenvolvido um método original para produção de nanofolhas de CGO. As suspensões coloidais das nanofolhas foram usadas para deposição de filmes sobre o eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (YSZ). A versatilidade das propriedades obtidas pelo controle minucioso da síntese das nanoestruturas de CGO foi demonstrada em duas aplicações relacionadas à tecnologia de SOFC. Camadas densas de nanofolhas de CGO foram sinterizadas em temperaturas abaixo das usualmente requeridas, evitando reações indesejadas entre as fases YSZ e CGO e funcionando como camada de barreira eficiente como demonstrado em testes eletroquímicos e de células a combustível. Nanofitas porosas de CGO foram sintetizadas por precipitação com bicarbonato de sódio, sendo utilizadas para a produção de catalisadores à base de Ni, com excelente seletividade para o hidrogênio na reforma a vapor do etanol.

Palavras-chave: SOFC, camada de barreira, céria dopada com gadolínio, controle de morfologia, nanoestruturas bidimensionais, síntese.

ABSTRACT

MORAES, Letícia P. R. *Development of 2D ceria-based nanostructures for thin-layer deposition in solid oxide fuel cells*. 2021. 167 p. Thesis (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Solid oxide fuel cells (SOFC) have great potential to provide clean energy with high energy efficiency. Among the materials used, cerium oxide is used in state-of-the-art SOFCs in different components. This study focused on obtaining gadolinium-doped cerium oxide (CGO) for application as a barrier layer in SOFC, preventing cell degradation by the diffusion of chemical species between electrolyte and cathode, and as a support in the Ni-CGO catalyst for H₂ production via internal reform. An extensive and systematic study was carried out, where different synthesis methodologies were developed and optimized to obtain CGO with different morphologies, aiming the production of two-dimensional CGO nanostructures (nanosheets) that allow the control of the electrochemical, catalytic and microstructural properties of the functional layers. The co-precipitation method was used to produce nanostructures resulting in different morphologies such as nanobelts and nanospheres. By adjusting the synthesis parameters, an original method for the production of CGO nanosheets was developed. The colloidal suspensions of the nanosheets were used for deposition of films on the yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte. The versatility of the properties obtained by the meticulous control of the synthesis of CGO nanostructures was demonstrated in two applications related to SOFC technology. Dense layers of CGO nanosheets were sintered at temperatures below those usually required, avoiding unwanted reactions between the YSZ and CGO phases and functioning as an efficient barrier layer as demonstrated in electrochemical and fuel cell tests. Porous CGO nanobelts were synthesized by precipitation with sodium bicarbonate and used for the production of Ni-based catalysts, with excellent selectivity for hydrogen in the steam reforming of ethanol.

Keywords: SOFC, barrier layer, gadolinium-doped ceria, morphology control, two-dimensional nanostructures, synthesis.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	15
3	REVISAO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1.	SOFC	16
3.1.1.	Configurações da SOFC	17
3.1.1.1.	SOFC suportada no eletrólito	18
3.1.1.2.	SOFC suportada no anodo	21
3.1.2.	SOFC de Temperatura Intermediária (IT-SOFC)	22
3.1.3.	SOFC com reforma interna.....	23
3.2.	Óxido de cério dopado com gadolínio (CGO)	24
3.3.	Nanomateriais	27
3.3.1.	<i>Bottom-up e top-down</i>	29
3.3.2.	Nucleação e crescimento dos nanocristais em sínteses por via úmida	31
3.3.3.	Métodos de síntese	37
3.3.3.1.	<i>Síntese em sistema solvotérmico</i>	38
3.3.3.2.	<i>Síntese por precipitação</i>	38
3.3.4.	Nanoestruturas bidimensionais de céria	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1.	Síntese de CGO nanoestruturado	45
4.1.1.	<i>Síntese top-down (ST)</i>	45
4.1.1.1.	<i>Síntese top-down em autoclave (STA)</i>	46
4.1.1.2.	<i>Síntese top-down em refluxo (STR)</i>	46
4.1.1.3.	<i>Síntese top-down em béquer (STB)</i>	46
4.1.2.	<i>Síntese bottom-up (SB)</i>	47
4.1.2.1.	<i>Síntese bottom-up em autoclave (SBA)</i>	47
4.1.2.2.	<i>Síntese bottom-up em béquer (SBB)</i>	49
4.1.2.2.1.	Grupo N – Agente de Nucleação (SBB-N).....	49
4.1.2.2.2.	Grupo P- Agente Precipitante (SBB-P)	51
4.1.2.2.3.	Grupo E – Agente Estabilizante (SBB-E)	52
4.2.	Caracterização das nanoestruturas de CGO	54
4.2.1.	Difração de raios X (DRX)	54
4.2.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET)	55
4.2.3.	Análise de área superficial	55

4.2.4.	Análise termogravimétrica (TGA).....	56
4.2.5.	Análise dilatométrica (TMA)	56
4.3.	Aplicação das nanoestruturas de CGO como camada de barreira de difusão	56
4.3.1.	Produção e deposição de suspensões de CGO	56
4.3.2.	Fabricação das células simétricas	58
4.3.3.	Caracterização eletroquímica das células simétricas.....	59
4.3.4.	Fabricação das células unitárias.....	60
4.3.5.	Testes das células unitárias operando com hidrogênio.....	61
4.4.	Aplicação de nanopartículas de CGO como suporte em processos catalíticos	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1.	Sínteses de CGO nanoestruturado.....	64
5.1.1.	Síntese <i>top-down</i> (ST)	64
5.1.1.1.	Síntese <i>top-down</i> em autoclave (STA).....	65
5.1.1.2.	Síntese <i>top-down</i> em refluxo (STR)	68
5.1.1.3.	Síntese <i>top-down</i> em béquer (STB)	78
5.1.2.	Síntese <i>bottom-up</i> (SB)	86
5.1.2.1.	Síntese <i>bottom-up</i> em autoclave (SBA).....	86
5.1.2.2.	Síntese <i>bottom-up</i> em béquer (SBB)	90
5.1.2.2.1.	Grupo N – Agente de Nucleação (SBB-N).....	90
5.1.2.2.2.	Grupo P- Agente Precipitante (SBB-P)	99
5.1.2.2.3.	Grupo E – Agente Estabilizante (SBB-E)	116
5.2.	Avaliação de nanoestruturas de CGO como camada de barreira de difusão.....	127
5.3.	Aplicação de CGO fitas como suporte em processos catalíticos.....	147
6	CONCLUSÕES	151
6.1	Sumarização dos resultados.....	151
6.2	Conclusões principais	153
7	DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA	154
8	REFERÊNCIAS	156
9	APÊNDICE.....	164

1 INTRODUÇÃO

O aumento progressivo da demanda energética global e a crise ambiental provocada pela emissão de gases do efeito estufa tem impulsionado o crescente interesse pela busca de fontes sustentáveis e limpas de energia. Os combustíveis fósseis ainda representam as maiores fontes de energia utilizadas no mundo, mas o processo de extração e utilização desses combustíveis provocam impactos ambientais que não podem mais ser ignorados. Além disso, são fontes de energia cujas reservas são finitas e, portanto, eventualmente não serão mais capazes de suprir as necessidades da sociedade no futuro. Nesse contexto, inúmeras pesquisas estão sendo desenvolvidas a fim de buscar soluções para o setor energético e, dentre as tecnologias emergentes, as células a combustível têm se destacado.

A célula a combustível é uma tecnologia aplicada à conversão da energia química disponível em combustíveis como hidrogênio, metano ou etanol, diretamente em energia elétrica, por meio de reações de oxirredução. Estes dispositivos são modulares e podem ser dimensionados para aplicações veiculares, portáteis e estacionárias [1]. Tais dispositivos eletroquímicos se destacam em relação aos motores de combustão tradicionais, por fazerem a conversão de energia química em energia elétrica com alta eficiência teórica (> 80%). A eficiência dos motores a combustão (<< 50%) é limitada pelo ciclo de Carnot e a conversão da energia é realizada em múltiplas etapas, o que acarreta em uma diminuição da eficiência global do sistema [2]. Existem diversos tipos de células a combustível, que são classificadas em relação aos materiais componentes do eletrólito e, por consequência, pela temperatura de operação [1].

Neste cenário, as células a combustível de óxidos sólidos (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell*) têm recebido crescente destaque devido à sua alta eficiência e possibilidade do uso de combustíveis diversificados além do hidrogênio, como o gás natural e etanol. As SOFCs tradicionais operam em altas temperaturas, entre 850 e 1000 °C, o que favorece a cinética das reações eletroquímicas e permite a reforma do combustível no interior da própria célula [3–5]. Entretanto, para que esses dispositivos se tornem mais atrativos do ponto de vista econômico, consideráveis esforços vêm sendo feitos para diminuir a temperatura de operação

para uma faixa denominada de intermediária, entre 650 e 850 °C [5]. Nessa faixa, as taxas de degradação dos componentes da célula diminuem, bem como seu custo total, visto que não se faz necessário o uso de materiais resistentes à alta temperatura e que tendem a aumentar o custo do dispositivo [6]. Essa nova classe de SOFC (IT-SOFC – *Intermediate Temperature SOFC*) tem atraído bastante atenção por ter uma maior variedade de aplicações, maior durabilidade e menor custo [7]. Contudo, para que a célula possa operar em temperaturas menores que 850 °C sem diminuir o desempenho, novos materiais e técnicas de processamento precisam ser desenvolvidos [8].

Esforços de pesquisas científicas são concentrados no estudo das propriedades dos materiais que otimizam o desempenho da célula, melhoram sua durabilidade e reduzem os custos dos componentes, aumentando a competitividade de comercialização das SOFCs. Para avançar nesse sentido, a utilização de óxidos metálicos nanoestruturados com propriedades projetadas, tem sido amplamente investigada nas últimas décadas [6]. Óxidos metálicos são uma classe de materiais inorgânicos muito importante em diferentes áreas da ciência dos materiais, sendo utilizados em sensores, catalisadores, supercondutores, células a combustível, entre outros [9]. Eles podem apresentar diferentes estruturas geométricas e exibir caráter metálico, semicondutor ou isolante, além de apresentarem propriedades físico-químicas diferenciadas, que dependem do tamanho e formato das nanoestruturas [9]. Sendo assim, novas técnicas e rotas de síntese, planejadas para a produção de novos materiais com propriedades específicas visando aplicação em dispositivos de conversão e armazenamento de energia têm sido desenvolvidas [9]. Diversos estudos utilizando técnicas como sol-gel, precipitação, complexação, hidrotermal e hidrólise têm sido publicados sobre a obtenção de óxidos metálicos em diferentes morfologias [10–12].

Dentre os materiais utilizados em SOFC, cerâmicas à base de céria dopada atraem bastante atenção, pois apresentam boa condutividade iônica em faixas de temperaturas intermediárias. O controle da morfologia das nanoestruturas de céria dopada vem sendo estudado a fim de aumentar a condução iônica desses materiais, já que os defeitos de vacâncias de oxigênio (que são diretamente relacionados ao fenômeno de condução iônica) são dependentes da morfologia do material [13].

Diante disso, o presente trabalho de doutorado se propôs a investigar a influência de parâmetros reacionais na síntese de nanoestruturas de óxido de cério dopado com gadolínio para a obtenção de diferentes morfologias desse material. Através de rotas sintéticas baseadas na coprecipitação, uma investigação de fatores como pH, temperatura, tempo e agitação do sistema foi conduzida para compreender o mecanismo de formação e crescimento das estruturas sintetizadas, estudando a dependência das características dos materiais obtidos em função das condições de síntese utilizadas no trabalho. Dessa forma, este estudo visa ampliar a utilização do óxido de cério dopado com gadolínio em aplicações para conversão de energia limpa, contribuindo assim para reduzir a emissão de gases do efeito estufa.

2 OBJETIVOS

Este trabalho de doutoramento teve como principal objetivo sintetizar materiais nanoestruturados à base de óxido de cério para aplicação em camadas funcionais de SOFC e catalisadores com microestrutura planejada, estudando o controle do tamanho, da composição e da morfologia dos nanomateriais produzidos. O objetivo final foi demonstrar a funcionalidade dessas nanoestruturas com propriedades otimizadas em aplicações relacionadas às células a combustível de óxido sólido.

3 REVISAO BIBLIOGRÁFICA

3.1. SOFC

As SOFCs são dispositivos eletroquímicos capazes de converter a energia química contida no combustível diretamente em energia elétrica. Os principais componentes de uma SOFC são o eletrólito sólido, os eletrodos (anodo e catodo) e os interconectores. O combustível é alimentado no anodo da célula, enquanto o oxidante, geralmente ar, é inserido pelo catodo. As reações de redução do oxigênio ocorrem no catodo, gerando íons O^{2-} (eq. 3.2) que são transportados através do corpo do eletrólito cerâmico até o anodo, onde oxidam o combustível (eq. 3.1), gerando elétrons para o circuito externo [14]. Essas reações eletroquímicas ocorrem na interface gás/eletrodo/eletrólito, chamada de região de tripla fase reacional (*triple phase boundary* - TPB). Utilizando-se gás hidrogênio como combustível, as reações eletroquímicas que ocorrem são:



Cada conjunto anodo/eletrólito/catodo é conhecido como célula unitária, porém células práticas são compostas por um empilhamento de células unitárias ligadas entre si através de interconectores, que atuam no transporte dos elétrons gerados pelas reações eletroquímicas para o circuito externo, em uma série elétrica [15]. As SOFCs clássicas são compostas por um eletrólito de zircônia estabilizada com 8%mol de ítria (YSZ), um catodo de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) e um anodo compósito cerâmica-metal de YSZ e níquel (Ni-YSZ) [15]. O princípio de operação de uma SOFC com eletrólito condutor de íons O^{2-} está apresentado no esquema da Figura 1.

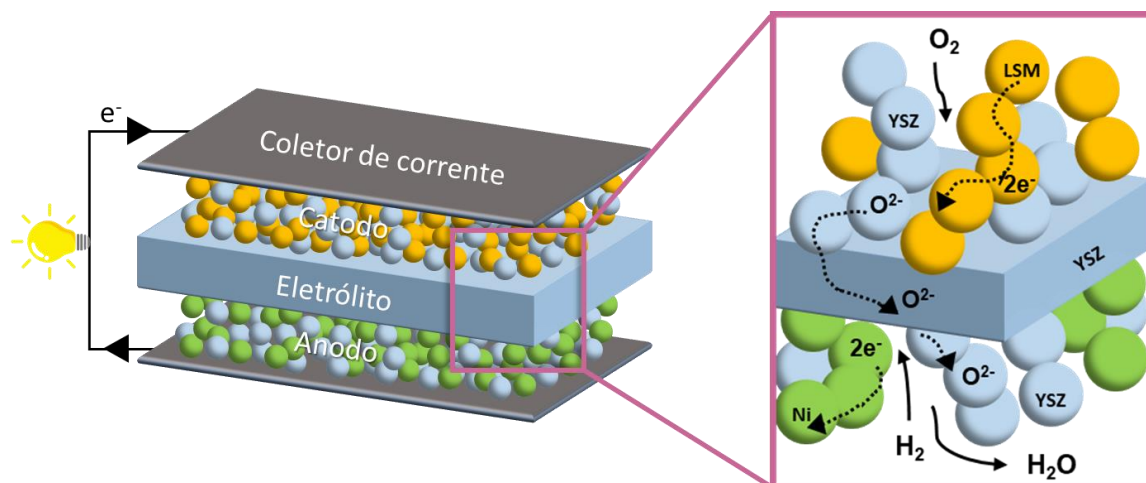


Figura 1. Diagrama esquemático do princípio de funcionamento de uma SOFC suportada no eletrólito de YSZ, anodo de Ni/YSZ e catodo de LSM, alimentada com hidrogênio (adaptado de [16]).

O eletrólito cerâmico deve ser denso para evitar a mistura dos gases reagentes do anodo e catodo, enquanto os eletrodos devem ser porosos, permitindo a permeabilidade e distribuição uniforme dos gases na célula. Todos os componentes da célula devem apresentar estabilidade química e física no meio operacional (oxidante e/ou redutor), ter condutividade apropriada, ser quimicamente compatível com os outros componentes, e apresentar coeficiente de expansão térmica semelhantes entre si, evitando fraturas e descolamentos durante a fabricação e operação [17].

A temperatura elevada de operação da SOFC permite que combustíveis que contêm carbono, como metano e etanol, sejam convertidos diretamente em eletricidade, sem a necessidade de empregar catalisadores à base de metais nobres, como platina e paládio. As SOFCs também podem operar no modo reverso, como eletrolisadores (SOEC), produzindo hidrogênio a partir da água.

3.1.1. Configurações da SOFC

Existem diferentes tipos de configurações de montagens para as SOFCs, sendo elas: monolítica, planar, tubular e integrada [18]. A geometria planar é a mais utilizada, por sua facilidade de fabricação e melhor desempenho. Neste tipo de configuração, as células unitárias são empilhadas uma sobre a outra, utilizando interconectores metálicos entre cada uma. A maior dificuldade está na selagem entre os diferentes componentes, que precisa garantir que não haja vazamento dos

gases tanto no anodo quanto no catodo. Para atuar como suporte mecânico da célula, uma das camadas apresenta espessura consideravelmente maior que as demais (geralmente maior do que 150 μm). Dependendo de qual camada está atuando como suporte mecânico, as células planares podem ser classificadas como: célula suportada no eletrólito, célula suportada no eletrodo (no anodo ou no catodo) ou ainda célula suportada no interconector metálico [19]. Dessa forma, a fabricação das células inicia com a produção da camada de suporte e a posterior deposição das outras camadas sobre ela. Diversos métodos são utilizados na confecção das camadas da SOFC, como *tape-casting*, *spin-coating*, prensagem, deposição química a vapor (CVD), entre outros [18]. A Figura 2 apresenta uma comparação entre as duas células de configuração planar mais utilizadas, a suportada no eletrólito (esquerda) e a suportada no anodo (direita) [20].

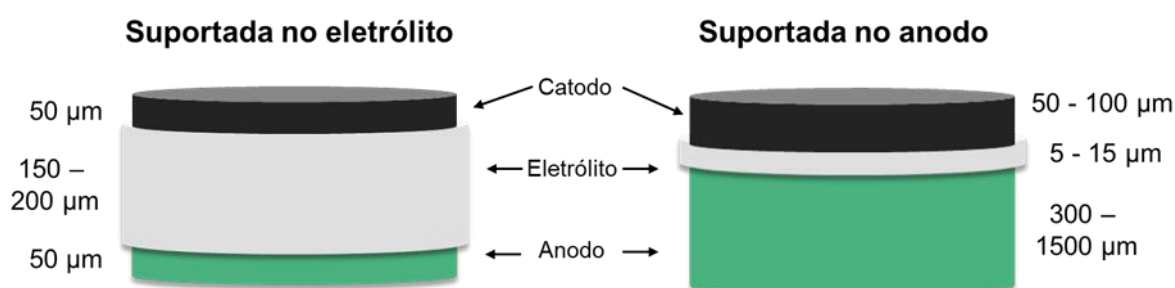


Figura 2. Representação esquemática de SOFCs planares, suportada no eletrólito e no anodo, com espessuras típicas de cada componente. Adaptada de [20].

3.1.1.1. SOFC suportada no eletrólito

A primeira geração das SOFCs foram as suportadas no eletrólito, que apresentam vantagens do ponto de vista de selagem da célula, pois o eletrólito denso e espesso evita que haja vazamento dos gases dos compartimentos dos eletrodos; do ponto de vista dos interconectores utilizados, à base de LaCrO_3 , que são estáveis por longos períodos de tempo em atmosferas redutoras e oxidantes; e do ponto de vista de pesquisa, pois a utilização de camadas finas dos eletrodos permite que os mesmos sejam otimizados através do estudo das suas formulações [21, 22], além de serem mecanicamente mais resistentes por se tratar de um material denso, facilitando o manuseio e a execução dos experimentos.

O material constituinte do eletrólito (para qualquer configuração de célula) deve apresentar boa condução iônica, para transportar os íons O^{2-} do catodo até o

anodo, processo que ocorre através da migração de vacâncias de oxigênio [23]. O material mais utilizado como eletrólito é a zircônia estabilizada com ítria, por apresentar condutividade iônica adequada nas temperaturas de operação da SOFC. A zircônia, com estrutura monoclinica a temperatura ambiente, não serve como um eletrólito, uma vez que sua condutividade iônica é muito baixa. Entretanto, a zircônia estabilizada com ítria possui um valor adequado de condutividade de íons O^{2-} em altas temperaturas ($> 500\text{ }^{\circ}C$), exibe excelente estabilidade térmica em atmosfera oxidante e redutora, e apresenta boas propriedades mecânicas [15]. Isso porque a estabilização da zircônia com óxidos aliovalentes, na faixa de 8-10% mol, estabiliza a estrutura cúbica, evitando problemas de transformação de fase durante a operação da célula, e ainda aumenta a concentração de vacâncias de oxigênio, aumentando assim a condutividade iônica em uma faixa de pressão parcial de oxigênio mais ampla [15].

A fabricação das células suportadas no eletrólito inicia-se com a produção do suporte de YSZ, com espessura que pode variar entre 100 e 600 μm . Em seguida é aplicada a camada de anodo sobre uma das superfícies do suporte de YSZ. A função do anodo é de promover a oxidação do combustível, assistindo na adsorção do hidrogênio que se combina com os íons oxigênio provindos do eletrólito, formando água e liberando elétrons para o circuito externo, conforme a equação 3.1. O anodo precisa atender a vários requisitos para que possa ser utilizado na SOFC, como: condutividade elétrica adequada, expansão térmica compatível com os outros materiais da célula e porosidade apropriada [24]. Esses requisitos são atendidos pelo compósito cerâmica-metal Ni/YSZ, que vêm sendo utilizado como estado da arte há décadas. O Ni é um excelente catalisador para a reação de oxidação do hidrogênio, além de apresentar boa estabilidade no meio operacional e baixo custo [25]. Entretanto, o uso do níquel puro não é viável pois suas partículas tendem a agregar em elevadas temperaturas. Dessa forma, a utilização de um compósito cerâmica-metal evita a agregação das partículas metálicas e melhora o desempenho eletroquímico do anodo [16]. Sendo assim, óxido de níquel é misturado com YSZ, que atua como suporte para as partículas de níquel e auxilia na compatibilidade de expansão térmica com o eletrólito de YSZ. O óxido de níquel é reduzido *in situ* à níquel metálico durante a operação da célula. Durante esse processo de redução, a condutividade eletrônica do anodo vai

aumentando, até a estabilização, que ocorre quando uma matriz metálica percola através do volume do anodo.

Após o preparo e sinterização do conjunto eletrólito/anodo, a camada do catodo é aplicada. A função do catodo é promover a reação de redução do oxigênio, descrita pela equação 3.2. A escolha do material do catodo deve levar em conta o desempenho catalítico frente à reação de redução do oxigênio, a durabilidade e compatibilidade com o eletrólito. Nas SOFC de primeira geração, o material mais amplamente utilizado era o óxido misto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (LSM) devido à suas boas propriedades eletrônicas, compatibilidade de expansão térmica com o YSZ e possibilidade de operação em temperaturas acima de 800 °C. Contudo, a sua condutividade iônica é relativamente baixa, limitando a reação à região da tripla fase reacional, onde o eletrólito, catodo e oxigênio se encontram, conforme ilustrado na Figura 1.

No entanto, apesar de bem estabelecidas e mecanicamente robustas, a configuração de SOFC suportada no eletrólito apresenta uma séria desvantagem. Devido à espessura do eletrólito ($> 150 \mu\text{m}$), essas células apresentam uma alta resistência elétrica e, portanto, precisam de maiores temperaturas de operação ($> 850 \text{ °C}$) para facilitar a difusão iônica e a cinética das reações eletroquímicas, especialmente no catodo. Por outro lado, essas elevadas temperaturas de operação aceleram mecanismos difusionais que provocam degradação da célula, promovendo reações indesejadas e tensões térmicas nos materiais constituintes. Grandes esforços de pesquisa vêm sendo feitos para redução de temperatura de operação e dos custos de fabricação. Nesse sentido, a primeira opção adotada tem sido manter a composição dos componentes e diminuir a espessura do eletrólito, reduzindo as perdas ôhmicas, o que possibilitaria a utilização eficiente das células em temperaturas menores do que 850 °C. Para isso, a célula deve ser mecanicamente suportada em outro componente, como por exemplo no anodo que exibe menores polarizações e vantagens de custo e processamento em comparação com o catodo. Outra possibilidade para a diminuição da temperatura de operação é a utilização de materiais que sejam bons condutores iônicos em faixas de temperatura intermediária, como é o caso do galato de lantânio e do óxido de cério dopado com gadolínio (CGO), discutido no item 3.1.2.

3.1.1.2. SOFC suportada no anodo

SOFCs suportadas nos eletrodos apresentam menores resistências ôhmicas, pelo fato de permitirem a diminuição da espessura do eletrólito da faixa de centenas de micrômetros (100 – 600 μm) para dezenas (10-50 μm). O suporte mecânico do anodo é preferível ao catodo devido aos maiores custos relacionados aos materiais constituintes do catodo, embora a sua fabricação apresente algumas dificuldades, como a mudança no volume do anodo após a redução do NiO à Ni [20].

Ao suportar a célula no anodo, a diminuição da temperatura de operação da SOFC para a faixa de 650 - 850 °C torna-se viável, possibilitando o uso de materiais mais baratos (principalmente os interconectores metálicos), reduzindo a taxa de corrosão de componentes, diminuindo o tempo necessário para ligar e desligar o sistema e aumentando a durabilidade da célula [19].

Outra motivação para a busca da diminuição da temperatura de operação da SOFC está relacionada com o anodo de Ni/YSZ: com o tempo e elevadas temperaturas ocorrem problemas de sinterização das partículas do níquel. Quanto maior o conteúdo de Ni no anodo e de vapor no combustível, maior a velocidade com que as partículas de Ni sinterizam. Para diminuir essa velocidade durante a operação da célula, as partículas de Ni devem apresentar distribuição de tamanho estreita [17].

Na faixa de temperatura de operação da SOFC a utilização de combustíveis alternativos ao hidrogênio como o gás natural e etanol é favorecida. No entanto, o uso de combustíveis contendo carbono representa um problema para os anodos baseados em Ni/YSZ. A quebra das ligações C-C do combustível leva a um depósito de carbono (coque) na superfície do Ni, bloqueando os sítios ativos para as reações de interesse, e resultando em uma baixa durabilidade da célula [16]. Outro problema relacionado ao uso de combustíveis alternativos ao H₂ é a contaminação com enxofre. O composto Ni/YSZ apresenta baixa tolerância ao envenenamento por enxofre, levando à uma degradação irreversível da célula após algumas centenas de horas de operação [26].

Nesse contexto, novos anodos que consigam superar essas dificuldades estão sendo estudados para a produção de SOFCs avançadas. Diversos anodos têm sido propostos envolvendo diferentes compósitos e materiais cerâmicos de

fase única que permitam tanto a mobilidade iônica quanto eletrônica através do material [27]. Um dos anodos promissores relatados é o compósito Ni/CGO [24]. Estudos observaram que esse anodo apresenta maior tolerância ao enxofre, apresentando uma queda menor no desempenho da célula se comparado ao Ni/YSZ, além de ser um efeito reversível, pois ao cessar a exposição do anodo ao enxofre, a voltagem da célula volta aos valores iniciais [26, 28]. Além disso, o anodo de Ni/CGO apresenta maior resistência em relação à formação de coque do que o Ni/YSZ, tornando possível a utilização direta de hidrocarbonetos como combustíveis alimentados diretamente no anodo, sem a necessidade de uma etapa de reforma externa [29, 30].

3.1.2. SOFC de Temperatura Intermediária (IT-SOFC)

As IT-SOFCs são uma nova geração de SOFCs capazes de operar em uma faixa de temperatura intermediária, entre 650–850 °C. Conforme discutido, a diminuição da temperatura de operação da SOFC apresenta diversas vantagens e, portanto, vem sendo o foco de intensas pesquisas nos últimos anos. Para que a temperatura seja reduzida e o desempenho mantido, são necessárias otimizações nos componentes e arquiteturas das células tradicionais.

Em relação ao catodo de LSM, a redução da temperatura de operação para temperaturas intermediárias limita o seu desempenho. A substituição do catodo de LSM por materiais que apresentam maior atividade catalítica, como o LSCF (óxido misto constituído de lantânio, estrôncio, cobalto e ferro), é consolidada em células suportadas no anodo de alto desempenho [31–33]. O LSCF apresenta boa condutividade mista iônica e eletrônica (MIEC) e boas propriedades de difusão de oxigênio, sendo adequado para operação da célula em temperaturas menores que 850 °C. Os eletrodos MIECs estendem as reações eletroquímicas restritas à região da TPB, possibilitando que elas ocorram em toda a superfície do material. Entretanto, ainda existem problemas associados ao LSCF, como reações que formam fases resistivas com o YSZ, durante a sinterização (como o zirconato de estrôncio, SrZrO_3), e que diminuem o desempenho e durabilidade da SOFC. Embora o LSCF não seja quimicamente compatível com o YSZ, esse material é química e termicamente compatível com o CGO nas temperaturas utilizadas [34].

Sendo assim, duas alternativas em relação ao eletrólito têm sido propostas: (i) a substituição do eletrólito de YSZ por eletrólitos à base de óxido de cério, como

os óxidos de cério dopado com gadolínio ou com samário e (ii) a utilização de uma camada adicional, entre o eletrólito de YSZ e o catodo de LSCF, denominada camada de barreira de difusão ou bieletrolito. Embora existam outros potenciais candidatos para eletrólitos de IT-SOFCs, o CGO se destaca devido à sua alta condutividade iônica e compatibilidade com os materiais dos eletrodos. Contudo, o CGO apresenta propriedades MIEC, apresentando condução eletrônica em atmosferas redutoras, ocasionando uma diminuição da voltagem da célula [25]. Isso justificaria o uso de um eletrólito bi-camada CGO-YSZ, onde o YSZ atua como camada de bloqueio eletrônico e o CGO atua como uma barreira que previne as reações indesejáveis entre o catodo de LSCF e o YSZ [7].

Para a produção de uma camada densa de CGO sobre o YSZ, elevadas temperaturas de sinterização são necessárias. Entretanto, sabe-se que em temperaturas superiores à 1200 °C, o fenômeno de interdifusão na interface CGO-YSZ passa a ocorrer, se tornando bastante importante em temperaturas entre 1300 e 1500 °C. Dessa forma, a resistência ôhmica da célula aumenta, devido às fases mais resistivas que se formam entre as camadas e às incompatibilidades microestruturais [35, 36]. Nesse contexto, a morfologia do material pode ser uma alternativa para se reduzir a temperatura necessária para a sinterização do CGO sobre a camada de YSZ, evitando que o desempenho do bieletrolito seja prejudicado durante a sua produção. Na seção 3.3 será discutido mais profundamente o efeito da morfologia das partículas em diversas propriedades apresentadas pelo material, o que pode afetar os processos de sinterização.

3.1.3. SOFC com reforma interna

A alta eficiência e a possibilidade de utilização de combustíveis provenientes de fontes renováveis, como álcoois e hidrocarbonetos, são fatores que fazem com que as SOFCs sejam muito interessantes do ponto de vista ambiental. Contudo, ao se reduzir a temperatura para a faixa intermediária, a atividade eletroquímica da célula é diminuída, podendo ser necessária a adição de processos externos de reforma para a conversão do combustível em H₂ [37]. Para que a reforma interna seja possível, novos materiais têm sido estudados para aplicação tanto no eletrólito quanto nos eletrodos da célula.

A reforma interna direta na superfície do anodo apresenta a solução mais simples, econômica e eficiente, pois como discutido anteriormente, o anodo

composto por materiais à base de Ni é capaz de catalisar a conversão de hidrocarbonetos à H₂ e CO, oxidar eletroquimicamente o H₂ e CO à água e CO₂ e ainda atuar como condutor eletrônico [17]. Porém essas reações provocam um depósito de coque na superfície do Ni, levando à desativação da célula. Uma maneira de prevenir essa deposição de coque é utilizar uma camada catalítica no topo do anodo, que converta o combustível em H₂ antes que ele chegue no anodo. Como o processo de catálise heterogênea envolve quebra e formação de ligações químicas, o arranjo atômico na superfície do catalisador é crucial na sua reatividade [38]. Sabendo que a morfologia dos nanomateriais afeta diretamente as propriedades catalíticas, diversos estudos vêm sendo conduzidos a fim de otimizar esses anodos.

A céria tem sido bastante utilizada em catálise, tanto como material ativo ou como suporte do catalisador, principalmente para reações de reforma seca do metano, oxidação parcial do metano e reforma a vapor do etanol [39]. Os estudos indicam que a presença da céria no catalisador aumenta a resistência à deposição de carbono. Isso porque a criação de vacâncias de oxigênio na estrutura do CGO leva a uma alta mobilidade do oxigênio, que pode participar da reação de remoção do carbono depositado na superfície do Ni, promovendo a estabilidade do catalisador [40]. Portanto, desenvolver materiais catalíticos eficientes para a aplicação no anodo das SOFCs é uma questão importante no desenvolvimento tecnológico da reforma interna.

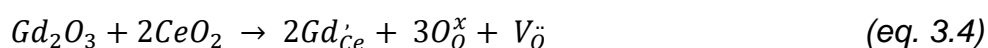
A seguir serão apresentados mais detalhes acerca da estrutura do CGO e vacâncias de oxigênio.

3.2. Óxido de cério dopado com gadolínio (CGO)

O dióxido de cério (CeO₂), céria, é o óxido de cério mais estável em condições ambientes. Sua estrutura cristalina é cúbica do tipo fluorita, onde cada cátion de cério está coordenado com oito ânions de oxigênio, que por sua vez está coordenado a quatro cátions de cério [41], conforme esquematizado na Figura 3. A alta mobilidade de íons O²⁻ e a facilidade de alternar entre os estados de oxidação Ce⁴⁺/Ce³⁺ faz da céria um material com elevada capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC). Como as vacâncias de oxigênio são sítios ativos móveis, que atuam em reações de oxidação e redução, materiais como a céria se tornam

bastante atrativos para aplicações em catálise, sensores de oxigênio, células a combustível e baterias [42].

Entretanto, para aplicações em SOFC, a céria não apresenta condutividade iônica satisfatória, sendo necessário a adição de elementos dopantes na sua rede cristalina. Assim como a zircônia estabilizada, a céria pode ser dopada com elementos de menor valência para introduzir mais vacâncias de oxigênio, e assim aumentar a sua condutividade iônica. O dopante mais utilizado para aplicações em IT-SOFC é o óxido de gadolínio (Gd_2O_3), que possui a mesma estrutura cubica da céria. A substituição de íons Ce^{4+} por íons Gd^{3+} provoca a formação de uma vacância de oxigênio para manter a neutralidade de cargas, podendo ser representada pela equação [43]:



Onde, de acordo com a notação de Kröger e Vink [44], Gd'_{Ce} representa o átomo de gadolínio que ocupa a posição de um átomo de cério na rede, O_O^x representa o átomo de oxigênio em sua posição normal na rede cristalina e $V_{\ddot{O}}$ representa a vacância de oxigênio duplamente ionizada. Para cada mol de óxido de gadolínio, dois íons Gd^{3+} são introduzidos e uma vacância de oxigênio é criada, conforme esquematizado na Figura 3.

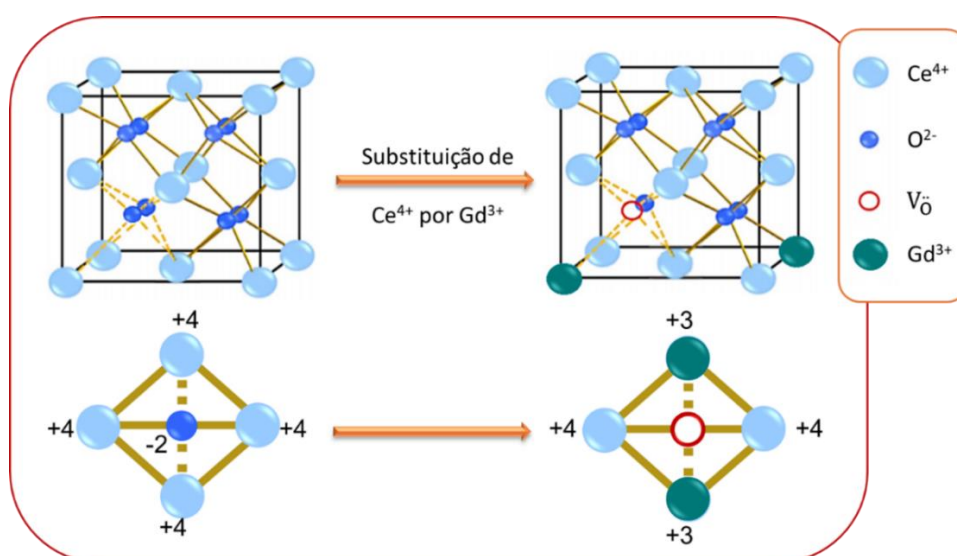


Figura 3. Célula unitária de CeO_2 e variação da célula unitária durante o processo de dopagem com óxido de gadolínio, com a formação de uma vacância de oxigênio. Adaptado de [42] e [45].

Além da dopagem, o controle morfológico também pode aumentar a OSC da céria, pois diferentes morfologias expõem diferentes planos cristalinos, levando a uma alteração no número de defeitos de vacâncias de oxigênio, resultando assim em forças de interação distintas entre os átomos. Nanoestruturas a base de céria apresentam maior atividade catalítica nas superfícies dos planos (100) e (110), portanto sintetizar estruturas que propiciem a exposição desses planos pode contribuir para a produção de materiais mais ativos [45]. Murray et al [46] sintetizaram céria bidimensional e tridimensional e avaliaram a OSC das diferentes nanoestruturas produzidas. Os nanodiscos bidimensionais com ~ 150 nm de comprimento e 14 nm de espessura apresentaram OSC três vezes superior às nanoesferas tridimensionais e quatro vezes superior às nanopartículas de morfologia aleatória, o que foi atribuído a uma maior exposição de planos (100), que facilitam a formação de vacâncias de oxigênio. Da mesma forma, um estudo comparativo da OSC de nanocubos, nanobastões e nanooctaedros de céria [47] observou que para as morfologias que apresentavam os planos (110) e (100) expostos (bastões e cubos) os valores de OSC foram maiores do que para o plano (111) exposto na morfologia de octaedros. Esse estudo observou ainda que mesmo para amostras com área superficial BET similares (octaedros e bastões), a OSC foi superior para a forma de bastões, reforçando a teoria de que os planos cristalográficos expostos influenciam diretamente na formação de vacâncias de oxigênio na céria.

A forma também tem um importante papel na densificação da céria. Conforme discutido anteriormente, a céria pode ser utilizada tanto no eletrodo quanto no eletrólito da SOFC. Contudo, para o eletrólito é necessário utilizar um material denso, enquanto para os eletrodos uma maior área superficial e porosidade são requeridas. Nesse sentido, planejar a morfologia da céria dopada em função da aplicação desejada é uma estratégia interessante, pois evita a necessidade de utilização de outros elementos como agentes formadores de poro ou aditivos que auxiliem na densificação. Um estudo realizado no nosso grupo de pesquisa avaliou a densificação do CGO em função de três diferentes morfologias: nanocubos, nanofios e nanopartículas de formato aleatório [48]. Foi constatado uma elevada densificação para o CGO nanofio (> 90%), em contrapartida o CGO nanocubo apresentou baixo grau de densificação. Essa diferença no

comportamento de sinterização ocorre devido ao mecanismo de difusão mássica superficial, sendo que para os nanocubos a difusão foi barrada devido a sua geometria que expõe faces cristalinas de baixa energia superficial, o que impediu a aniquilação da porosidade durante o tratamento térmico. Os nanocubos resultam em amostras com elevada porosidade, ideal para aplicações em altas temperaturas, como em eletrodos de SOFC e catalisadores. Por outro lado, a amostra de nanofios atingiu um valor de densificação compatível para aplicações como eletrólito, pois a alta energia superficial dos nanofios permitiu um rápido e completo processo difusivo, resultando em uma microestrutura homogênea e densa em temperaturas relativamente baixas (~1200 °C).

Um notável progresso na produção de céria em diferentes morfologias, como nanobastões, nanofios, nanodiscos e nanoflores tem ocorrido nos últimos anos. Tipicamente, essas estratégias de síntese envolvem um precursor de céria, usualmente uma fonte de íons Ce^{3+} , uma fonte de íons hidroxila OH^- , um agente estabilizante e um agente oxidante. Alguns dos agentes estabilizantes mais usados são álcoois, polímeros e aminas orgânicas. Cada parâmetro da reação, como temperatura, pressão, concentrações e meio reacional tem influência direta na morfologia obtida, bem como no tamanho de cristalito, parâmetro de rede, *bandgap* e vacâncias de oxigênio das nanoestruturas de céria.

Portanto, os materiais à base de céria têm propriedades únicas para aplicações em diversos dispositivos eletroquímicos, e o estudo de suas propriedades e métodos de síntese para a obtenção de diferentes nanoestruturas controladas pode otimizar as propriedades desse material em diversos componentes.

3.3. Nanomateriais

Nanomateriais são compostos por partículas que possuem pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, entre 1 e 100 nm [49]. De acordo com essa definição dimensional, os nanomateriais podem ser classificados como 0D (estrutura isotrópica), 1D, 2D e 3D (estruturas anisotrópicas) [50]:

- 0D (zero dimensional): quando nenhuma de suas dimensões possuir comprimento maior que 100 nm, ou seja, todas as suas dimensões estão na escala nanométrica. Exemplo: pontos quânticos, nanoesferas e nanocubos.

- 1D (unidimensional): quando a partícula apresenta uma de suas dimensões menor que 100 nm, como por exemplo nanobastões e nanofios.

- 2D (bidimensional): quando duas de suas dimensões forem menores que 100 nm, como nas nanofitas e nanofolhas.

- 3D (tridimensional): partículas com morfologia complexa, como nanoestrelas e nanoflores. Essa classificação também pode ser aplicada para um conjunto de nanopartículas (0, 1 ou 2 D) que se agrupam formando novas estruturas na escala micrométrica, como é o caso por exemplo dos novelos de CGO formados por nanobastões 1D, e as flores de CGO formadas por nanofolhas 2D, ambos apresentados neste trabalho.

A Figura 4 apresenta exemplos de algumas das morfologias típicas baseadas na classificação por dimensionalidade.

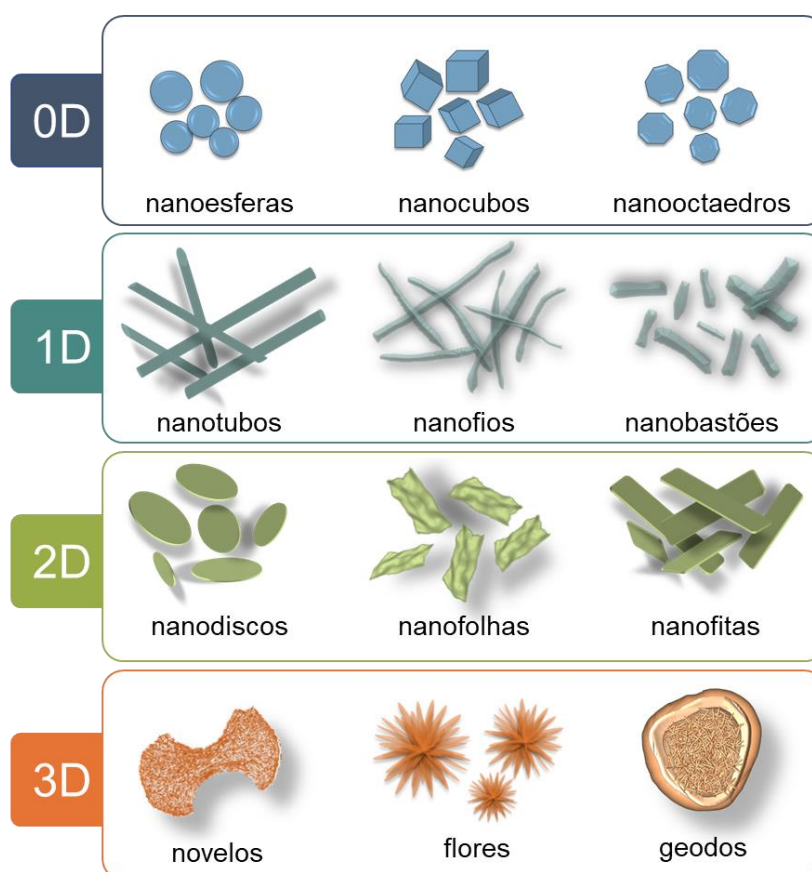


Figura 4. Exemplos de diferentes morfologias de nanopartículas com dimensões 0, 1, 2 e 3 D.

Na escala nanométrica os materiais podem apresentar propriedades totalmente diferentes em relação aos seus pares em escala micrométrica convencional, sendo observados novos fenômenos que estão sendo estudados e aplicados em diferentes áreas tecnológicas no último século [49]. Grande parte das propriedades apresentadas pelo nanomaterial tem origem nas suas elevadas áreas superficiais por volume, que são consideravelmente maiores que a dos respectivos materiais com tamanhos de partículas maiores. Ao se diminuir o tamanho do material, as propriedades superficiais passam a ter um papel dominante, podendo alterar significativamente propriedades já apresentadas pelo material em questão, ou ainda gerar propriedades totalmente novas [51].

As propriedades dos nanomateriais por sua vez, são dependentes de parâmetros físico-químicos como composição, tamanho, forma geométrica, estrutura, química de superfície e método de preparação [52]. Dessa forma, elaborar estratégias para controlar esses parâmetros pode ajudar a desenhar o nanomaterial especificamente para a aplicação desejada e é por esse motivo que diversos estudos em rotas de sínteses de nanomateriais vêm sendo desenvolvidos nas últimas décadas. Basicamente os métodos de síntese podem ser divididos em dois grandes grupos: *bottom-up* e *top-down*.

3.3.1. *Bottom-up* e *top-down*

A abordagem *top-down* (de cima para baixo) baseia-se na diminuição do material sólido massivo (*bulk*) em fragmentos/partículas menores, aplicando uma força externa. Isto se dá através de processamentos como moagem, esfoliação, litografia [53]. Contudo, embora essa abordagem seja relativamente barata e capaz de produzir grandes quantidades de material, ela só pode ser aplicada para materiais específicos, que podem ser processados por métodos de fragmentação, como por exemplo materiais lamelares, que podem ser esfoliados até a obtenção de nanofolhas bidimensionais [11]. Além disso, esses processos podem introduzir defeitos cristalográficos no material ou adicionar impurezas devido ao processamento, o que compromete propriedades finais do material [49]. Uma vantagem de métodos *top-down* é o alto rendimento e relativamente simples aumento de escala.

A abordagem *bottom-up* (de baixo para cima), a formação das nanopartículas se dá pela interação entre os átomos, moléculas ou partículas coloidais, em fase

gasosa ou solução, que vão gradualmente construindo estruturas maiores. Os métodos químicos empregados para as sínteses *bottom-up*, especialmente os métodos de síntese por via úmida, tendem a propiciar um maior controle sobre o formato, tamanho e homogeneidade das nanopartículas, através do controle da nucleação e crescimento das mesmas [53], e, portanto, são mais comuns na síntese de nanomateriais. Geralmente, essas sínteses não necessitam reagentes e equipamentos muito sofisticados, o que representa um menor custo de produção, especialmente considerando a elevada qualidade apresentada pelos materiais produzidos [54]. Existem diversas rotas de síntese *bottom-up* como hidrotérmal [11], assistida por micro-ondas [55], sol-gel [56] e coprecipitação [57].

A síntese de óxidos metálicos 2D tem sido foco de estudos, e sínteses químicas por via úmida, utilizando o princípio de automontagem molecular ou via esfoliação líquida de materiais lamelares são as rotas mais utilizadas. A Figura 5 apresenta um esquema destas duas estratégias de produção inteligente de materiais 2D, incluindo imagens de microscopia eletrônica de varredura de materiais produzidos por estas técnicas, evidenciando as formas tipicamente obtidas para cada estratégia de síntese [58].

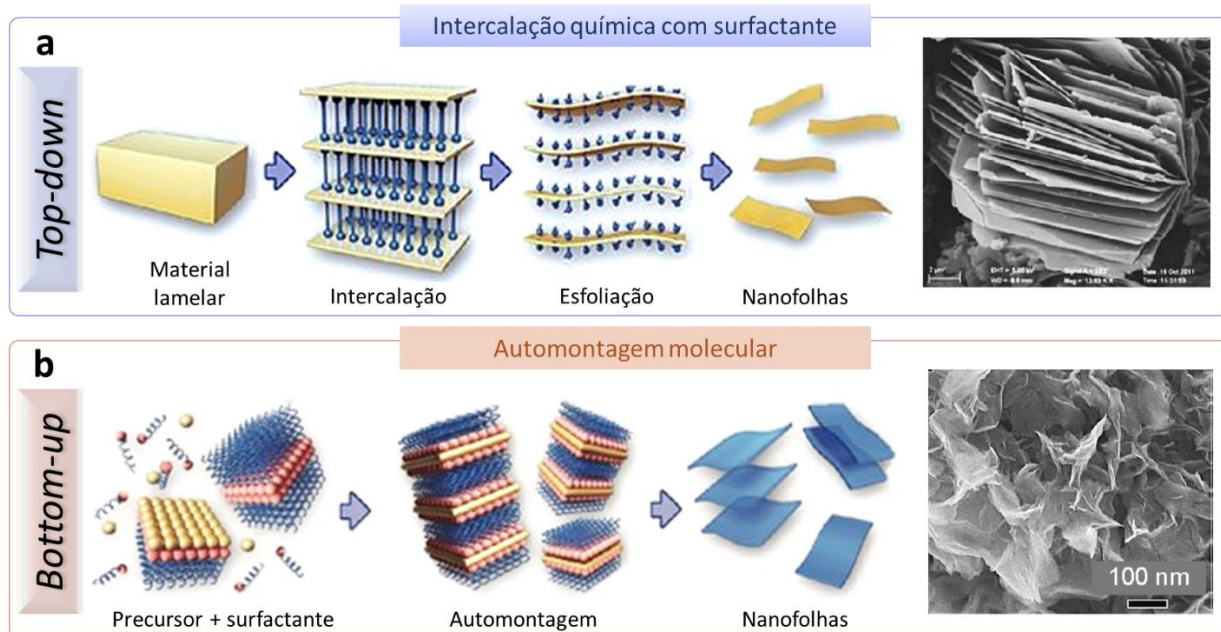


Figura 5. Esquema de síntese por metodologia *top-down* utilizando intercalação química para esfoliação de material lamelar (a) e *bottom-up* utilizando síntese por via úmida na qual os precursores se organizam em micelas do surfactante,

produzindo nanofolhas (b), com imagens de microscópio eletrônico de varredura de materiais típicos produzidos pelos métodos [58].

A Figura 5a mostra uma representação esquemática da produção de nanofolhas através da abordagem *top-down*, com intercalação do material lamelar precursor com moléculas de um surfactante, aumentando o espaço interlamelar até que as forças de ligação entre as lamelas sejam insignificantes, gerando assim folhas independentes. Essas sínteses tendem a produzir nanofolhas maiores e mais espessas em relação ao método *bottom-up*, como exemplificado pela imagem de microscopia apresentada [58]. A Figura 5b mostra a representação para síntese por via úmida pela abordagem *bottom-up*, onde os precursores dos óxidos metálicos e o surfactante interagem em escala molecular, havendo a nucleação de lamelas do óxido metálico no interior de galerias formadas pelas micelas do surfactante, produzindo uma fase inorgânica uniforme e ultrafina, que podem ser facilmente coletadas após a remoção do surfactante por tratamento térmico.

Em uma síntese por via úmida típica, são utilizados os precursores metálicos, solventes, agentes de redução e surfactantes, que auxiliam no controle do crescimento e da forma das nanopartículas [59]. Sendo assim, a forma, estrutura e o tamanho das nanopartículas podem ser melhor controlados em sínteses utilizando a abordagem *bottom-up*, manipulando as condições reacionais e reagentes utilizados [60]. Entender o processo de formação de um nanocristal é essencial para conseguir planejar estruturas organizadas de maneira racional, otimizando, controlando e prevendo o resultado final.

3.3.2. Nucleação e crescimento dos nanocristais em sínteses por via úmida

De uma maneira geral, o processo de formação de um nanocristal em meio líquido envolve a precipitação de um sólido em uma solução. Ao se atingir o limite de solubilidade do material em determinado solvente, a adição de mais material ao sistema provoca a precipitação e consequente formação dos nanocristais [61]. Este processo de precipitação pode ser estudado em duas etapas: a nucleação e o crescimento dos cristais [62]. O primeiro mecanismo proposto para explicar esse processo foi o de LaMer, esquematizado na Figura 6. De acordo com LaMer [63], a nucleação pode ser definida como a formação dos “blocos de construção”, quando os átomos se organizam de acordo com sua estrutura cristalina. Essa

organização ocorre quando se atinge uma condição termodinamicamente favorável, e então os átomos formam monômeros ou aglomerados atômicos (*clusters*), aumentando rapidamente a concentração do material no solvente, contudo ainda sem a formação de nanocristais. Ao se atingir a concentração atômica mínima ($C_{\text{mín}}$), o processo de auto-nucleação se inicia para que a supersaturação do sistema seja reduzida, aumentando o número de partículas sólidas e tornando um sistema heterogêneo [61]. Assim que os núcleos são formados, a concentração dos precursores começa a diminuir continuamente e passa a acontecer a etapa de crescimento. Essa etapa pode ocorrer por diferentes mecanismos, como automontagem, coalescência orientada, agregação/aglomeração, amadurecimento de Ostwald, entre outros [62]. Neste estágio do crescimento, partículas menores crescem mais rapidamente que partículas maiores (devido à menor energia requerida) e o controle de tamanho de partícula pode ser feito nesse estágio através da interrupção rápida da reação ou pela adição do reagente precursor, mantendo assim a condição de supersaturação durante a reação e promovendo uma distribuição de tamanhos de partícula bastante controlada, com crescimento uniforme dos *clusters* [61].

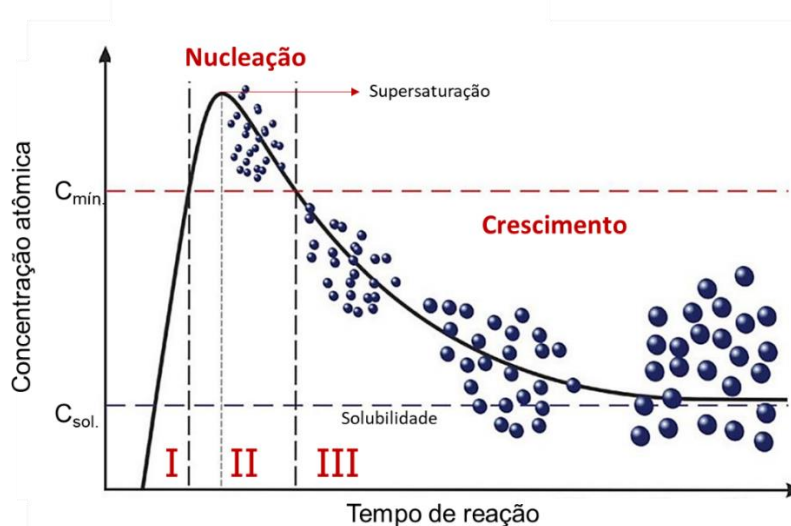


Figura 6. Diagrama de LaMer para o crescimento dos nanocristais através da concentração em função do tempo. I) estágio de pré-nucleação, onde os aglomerados de átomos são gerados, ocorrendo um rápido aumento na concentração dos monômeros em solução. II) Estágio de nucleação, quando a concentração de monômeros livres em solução começa a diminuir após o pico de supersaturação. III) Estágio de crescimento, onde ocorre o consumo dos reagentes e agregação dos clusters. Adaptado de [62].

Entre os mecanismos de crescimento de nanocristais em sistemas coloidais, o amadurecimento de Ostwald proposto em 1900 (*Ostwald Ripening* - OR) é um dos mais estabelecidos [64]. Esse amadurecimento geralmente tem uma maior influência nos últimos estágios do crescimento, quando a concentração dos reagentes precursores já foi severamente diminuída. O mecanismo descreve o crescimento de partículas maiores a partir da redissolução de partículas menores, que são então precipitadas novamente na superfície de um cristal maior. Isso ocorre porque as partículas menores tem maior solubilidade e energia superficial do que as partículas de maior tamanho, o que as torna mais reativas [65]. Assim, esse processo favorece o aumento do tamanho de partícula do material, e pode ser usado para reconfigurar as partículas em morfologias mais complexas do que as iniciais [66].

Embora o mecanismo de OR tenha sido largamente utilizado para explicar o crescimento dos cristais em meios líquidos no último século, ele não é capaz de explicar todos os fenômenos de crescimento que vêm sendo observados em pesquisas recentes, com estruturas mais complexas [67]. Nesse contexto, novos modelos para entender o controle morfológico durante as sínteses por via úmida estão sendo desenvolvidos, como por exemplo o mecanismo de coalescência orientada (*oriented attachment* – OA) [68]. Esse mecanismo, conhecido como “processo não clássico de cristalização”, se baseia na interação dos cristais formados, ou seja, um processo sólido-sólido (e não sólido-líquido como no caso do OR) [69]. Durante o OA os cristais adjacentes que compartilham da mesma orientação cristalográfica se auto-organizam e coalescem na interface planar em comum, se aglutinando em partículas maiores [68]. Este processo ocorre espontaneamente, pois quando duas partículas se aglutinam o número de interfaces expostas diminui, o que reduz a energia livre associada às superfícies dos cristais, o que é termodinamicamente mais favorável [70].

Embora os eventos de nucleação e crescimento sejam estudados separadamente, é importante considerar que num sistema coloidal eles ocorrem simultaneamente, visto que as diversas partículas na solução estão em diferentes etapas dos processos de cristalização [71]. A Figura 7 apresenta um esquema ilustrativo dos mecanismos de crescimento de nanocristais acima discutidos.

Durante a etapa de crescimento dos nanocristais o tamanho e a forma do cristal também podem ser controlados pela adição de estabilizantes/surfactantes e solventes, que atuam como uma proteção dos nanocristais formados, evitando que eles continuem a crescer pela incorporação de mais material precipitado em suas superfícies já formadas [63, 72]. Surfactantes são moléculas compostas por uma parte polar (hidrofílica), denominada cabeça da molécula, e uma parte apolar (hidrofóbica), a cauda da molécula. Dependendo da concentração do surfactante na solução, as moléculas formam micelas, onde a cauda apolar pode se organizar em estruturas esféricas, cilíndricas, lamelares, entre outras. Devido às suas propriedades de repulsão eletrostática e impedimento estérico, os surfactantes podem propiciar a formação de estruturas mais complexas do que em sistemas que contenham apenas os precursores moleculares e solvente, onde geralmente a tendência observada é a formação de nanopartículas esféricas, com alto grau de isotropia [62]. Durante o crescimento dos nanocristais, o surfactante presente na solução adsorve reversivelmente em uma das facetas do cristal em crescimento, o que reduz a sua reatividade (por diminuir a energia de superfície do cristal), proporcionando um maior controle sobre a taxa de crescimento da nanopartícula, e evitando a aglomeração das partículas formadas. Dessa forma, a escolha do sistema solvente/surfactante exerce um papel crucial no controle morfológico das nanopartículas, especialmente atuando na homogeneidade de tamanhos apresentados pelo produto final [61].

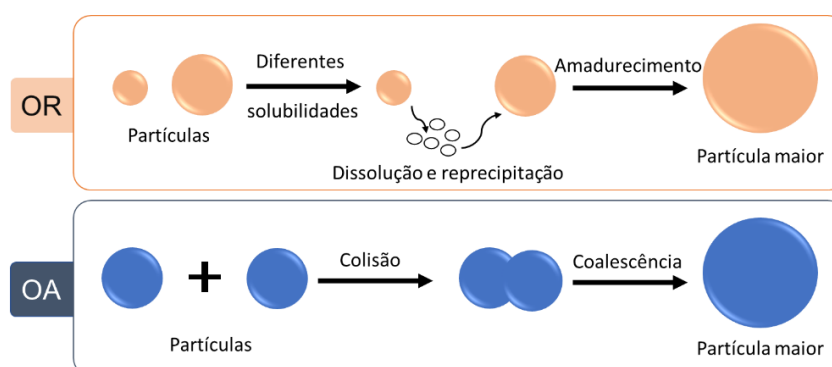


Figura 7. Representação esquemática simplificada dos mecanismos de crescimento de nanocristais em síntese por via úmida, destacando as diferenças entre o mecanismo de amadurecimento de Ostwald (OR) e de coalescência orientada (OA). Adaptado de [71].

A direção do crescimento da nanopartícula pode ser influenciada pela energia superficial do surfactante. A adição de um surfactante seletivo é capaz de inibir o crescimento especificamente de uma das faces cristalográficas da nanopartícula, favorecendo o crescimento anisotrópico e a obtenção de nanoestruturas com a morfologia controlada [62]. Por esta razão, surfactantes também são empregados na produção de nanopartículas 2D, onde a adsorção seletiva do surfactante impede o crescimento do nanocristal na direção vertical, enquanto permite o crescimento lateral em duas dimensões [73], como esquematizado na Figura 8.

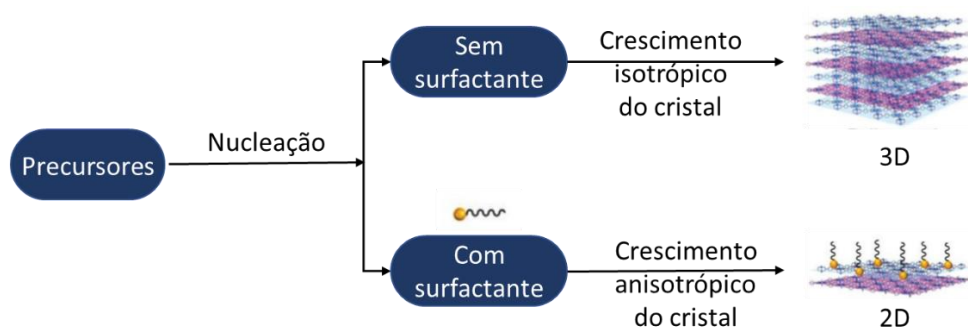


Figura 8. Esquema ilustrativo da produção de nanopartículas isotrópicas e anisotrópicas em sínteses por via úmida, por influência da presença ou ausência de um agente surfactante. Adaptado de [73].

Sun et al. [11] utilizaram esses princípios para a síntese de diferentes nanofolhas de óxidos metálicos, como TiO_2 , ZnO , Co_3O_4 , WO_3 , Fe_3O_4 e MnO_2 . Os precursores moleculares dos óxidos metálicos foram misturados a um copolímero de cadeia longa (*Pluronic P123*) e um álcool de cadeia curta (etilenoglicol, EG), para confinar o crescimento dos nanocristais em estruturas 2D. O surfactante de cadeia longa forma micelas lamelares inversas, com o álcool de cadeia curta confinado no interior das micelas. Dessa forma, o nanocristal, que apresenta maior afinidade com o álcool de cadeia curta, é formado por automontagem no interior dessas lamelas, originando nanofolhas bastante homogêneas e de espessura controlada, conforme esquema da Figura 5b.

Essa estratégia de combinação de dois surfactantes diferentes é utilizada para a produção de nanopartículas 2D e para a obtenção de formatos 1D e 3D anisotrópicas, por meio da alteração da concentração, do tipo de surfactantes empregados e da razão entre eles. Diferentes morfologias de TiO_2 foram

produzidas por Jun *et al.* [74] apenas controlando a razão entre os surfactantes utilizados. A estratégia utilizada por esse grupo é bastante conhecida e aplicada em sínteses por via úmida, e envolve o uso de dois surfactantes com diferentes funções: um ácido orgânico como surfactante seletivo, ou seja, que apresenta uma energia de ligação mais forte com os nanocristais, e um surfactante de cadeia longa como por exemplo uma alquilfosfina, que apresenta uma força de ligação fraca. Dessa forma, o surfactante que se liga fortemente ao nanocristal impede o crescimento contínuo, enquanto o surfactante que se liga fracamente permite uma rápida taxa de crescimento, levando à uma distribuição de tamanhos de nanopartículas mais homogênea [74–76]. No estudo de Jun *et al.*, foram sintetizadas formas variando desde esferas, bastões e fios, através da adesão seletiva do surfactante, que determinou o padrão de crescimento dos nanocristais pela minimização das facetas de maior energia.

A utilização do surfactante orgânico dodecilsulfato de sódio (SDS) também é bastante estudada como *template* (molde) para a formação de estruturas lamelares de óxidos metálicos. Esse surfactante é composto por um grupo sulfato e uma cauda com 12 átomos de carbono. A cabeça negativa se liga na superfície positiva da nanopartícula em crescimento, deixando a cauda voltada para o meio aquoso. Dessa forma, se torna energeticamente favorável que caudas de diferentes moléculas do SDS se intercalem formando uma lamela, e assim “aprimorem” as nanopartículas na estrutura ordenada [77]. Um composto lamelar é definido como um sólido cristalino, formado pelo empilhamento de várias camadas ou folhas, cujos átomos estão covalentemente ligados no plano formando lâminas contínuas, e fracamente ligados na direção perpendicular a estas lâminas (forças de van der Waals) [78–80]. Essa galeria formada entre as lamelas permite que outras moléculas de diferentes tamanhos se acomodem (intercalem) entre as lâminas, tornando esses materiais muito interessantes para uso em catalisadores. Uma representação simplificada de uma estrutura lamelar é mostrada na Figura 9.

A distância entre duas lamelas adjacentes é denominada distância interlamelar, espaçamento interlamelar ou espaçamento basal. Subtraindo a espessura da lamela do valor da distância interlamelar, tem-se a altura da galeria. Um composto lamelar tem um padrão de difração de raios-X bem definido, característico da estrutura em camadas.

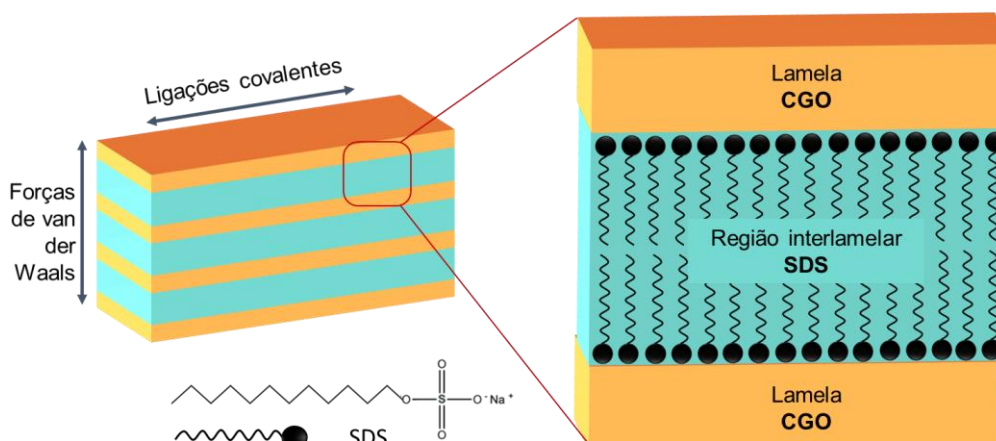


Figura 9. Representação esquemática de uma estrutura lamelar, formada por lamelas de CGO intercaladas com surfactante SDS.

3.3.3. Métodos de síntese

De modo geral, a morfologia final apresentada pela nanopartícula pode ser controlada termodinamicamente, quando as nanopartículas são geradas por potenciais químicos da solução reacional, dependentes do pH e temperatura [62] e/ou cineticamente, alterando condições reacionais como a concentração do monômero, que pode levar a um crescimento mais rápido por colisão das partículas (OA) [81]. Portanto, parâmetros como temperatura, pH reacional, pressão, concentração dos reagentes, agitação do sistema e tempo de reação são decisivos tanto na fase de nucleação como na de crescimento de grãos, levando à formação de diferentes estruturas.

Neste contexto, diferentes rotas de síntese em meio reacional líquido, que possibilitam o controle dos parâmetros de reação para arquitetar estruturas desejadas específicas têm sido aplicadas com sucesso. Entretanto, esse ainda é um campo de estudo em expansão que vem sendo aprimorado por meio de técnicas de caracterização avançadas, como a microscopia de transmissão *in situ*, que permite o acompanhamento do crescimento das nanopartículas em tempo real [82].

A seguir é apresentada uma breve discussão a respeito das metodologias de síntese usadas no presente trabalho.

3.3.3.1. Síntese em sistema solvotérmico

O termo solvotermal se refere às reações químicas que ocorrem na presença de um solvente que seja capaz de dissolver e recristalizar os materiais precursores em condições supercríticas ou próximo às condições supercríticas [83]. As sínteses em sistema solvotérmico são amplamente utilizadas na produção de nanopartículas de óxidos metálicos com morfologia controlada. Essa rota é também chamada hidrotérmica, no caso do solvente ser água. Em uma síntese solvotermal típica, os reagentes são mantidos em um reator fechado (chamado de autoclave), que assegura que a temperatura e a pressão do sistema sejam mantidas uniformemente durante todo o período da reação.

Ao utilizar essas condições de síntese, geralmente a temperatura e pressão necessárias para que as reações químicas envolvidas ocorram são menores do que em relação às respectivas reações em estado sólido [81]. Isso porque nas condições de síntese solvotermal algumas propriedades do solvente (como densidade, viscosidade e coeficiente de difusão) são alteradas, fazendo com que o solvente se comporte de uma forma distinta em relação às condições ambientes [84]. Por exemplo, com o aumento da temperatura do sistema a viscosidade da água diminui, o que aumenta a mobilidade das espécies precursoras, facilitando o processo de nucleação.

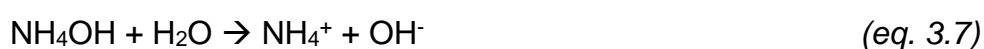
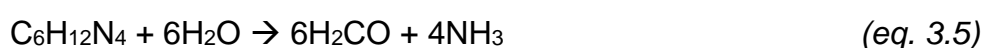
3.3.3.2. Síntese por precipitação

As sínteses por precipitação são bastante empregadas na produção de nanopartículas, inclusive em escala industrial, devido a sua natureza simples, reprodutível e ambientalmente amigável (pois não se faz necessário o uso de reagentes tóxicos e/ou complexos). Entretanto, esse tipo de síntese geralmente produz nanopartículas com uma distribuição de tamanhos ampla

Nas reações por precipitação, um sólido insolúvel é gerado por reações químicas ao se adicionar um agente precipitante (também chamado agente coagulante) à solução do sal precursor [85]. O produto precipitado pode então ser tratado termicamente para a conversão do precipitado precursor no material de interesse. Existem diferentes tipos de síntese por precipitação, sendo as principais conhecidas como [86]:

- (I) Coprecipitação ou precipitação simultânea: quando a solução precursora contém um ou mais íons, que são precipitados simultaneamente gerando um produto sólido final. A técnica envolve a precipitação dos íons metálicos normalmente na forma de hidróxidos, a partir de um sal precursor e um solvente alcalino.
- (II) Precipitação fracionada: quando vários produtos são precipitados sequencialmente. Utiliza as diferentes solubilidades apresentadas pelos sais precursores para selecionar a ordem de precipitação e formação dos produtos.
- (III) Precipitação homogênea: quando o precipitado é formado pela geração lenta e uniforme de monômeros, o que propicia um crescimento constante dos núcleos por toda a solução. Isso pode ser alcançado ao se utilizar agentes hidrolisantes como hexametilenotetramina (HMTA) ou uréia, e vigorosa agitação da solução, evitando gradientes de concentração.

A precipitação homogênea utilizando HMTA foi uma das abordagens de sínteses selecionadas no presente estudo, pois os produtos gerados na presença de HMTA tendem a ter tamanhos de partículas homogêneos, devido ao aumento gradual do pH no meio reacional, através do fornecimento lento de íons OH^- , como descrito pelas equações 3.5 a 3.7 [87].



A hidrólise do HMTA em temperatura ambiente é bastante lenta, por isso esses processos requerem longos períodos de reação (entre 10 e 100 h) ou o aumento da temperatura ($> 100 \text{ }^\circ\text{C}$) para que seja produzido quantidades significativas de material. Polezhaeva et al [88] estudaram a síntese de céria a partir de nitrato de cério e HMTA em diferentes temperaturas. Sínteses realizadas em temperaturas maiores que $50 \text{ }^\circ\text{C}$ são capazes de hidrolisar o nitrato de cério, produzindo óxido de cério com estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita, com alguns traços de fase amorfa. Já temperaturas inferiores a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ produziram intermediários como hidroxicarbonato de cério ($\text{Ce}(\text{OH})(\text{CO}_3)$) e carbonatos de

Ce(III), que para serem oxidados para formar céria precisam sofrer algum tratamento térmico. Os autores também estudaram a influência da concentração de HMTA e de nitrato sobre a morfologia e tamanho dos nanocristais de céria. Sínteses utilizando soluções de HMTA mais concentradas e soluções de nitratos mais diluídas tendem a produzir partículas menores e com menor grau de aglomeração.

3.3.4. Nanoestruturas bidimensionais de céria

A seguir é apresentada uma breve discussão a respeito dos nanomateriais bidimensionais, com ênfase em materiais à base de céria, foco de estudo deste trabalho de doutorado.

Nanomateriais ultrafinos 2D representam uma das áreas mais desafiadoras da síntese de nanomateriais, podendo ser aplicados na fabricação de dispositivos eletro-ópticos de baixo custo, baterias estáveis de alto desempenho, catalisadores de alta eficiência, etc [89]. Dentre as diferentes morfologias de nanoestruturas, as nanofolhas se destacam por apresentar uma alta área superficial, possuir propriedades dependentes da espessura e por poder formar filmes altamente orientados [90].

As nanofolhas são uma nova classe de nanomateriais, que possuem propriedades diferentes das apresentadas pelo *bulk* do material original ou por outras nanoestruturas [91]. Enquanto em materiais convencionais as propriedades resultam do efeito coletivo de seus átomos do *bulk*, os nanomateriais 2D têm suas propriedades determinadas pelos átomos superficiais, o que pode modificar totalmente o comportamento do material em relação ao seu comparativo 3D [89]. A espessura atômica das nanoestruturas 2D podem aumentar as propriedades intrínsecas do material, como também apresentar propriedades totalmente novas [92]. Estes materiais nanoestruturados 2D são caracterizados pela dimensão lateral de centenas de nanômetros e espessura de poucos nanômetros (1-4 nm). Esse elevado nível de anisotropia dimensional, associada às elevadas razões de aspecto (comprimento/diâmetro) e a alta área superficial específica, faz das nanofolhas excelentes candidatas para a produção de nanotintas de camadas finas, como, por exemplo, para componentes da SOFC, pois essa morfologia pode garantir uma alta cobertura da superfície do substrato recoberto. Essa característica pode prevenir falhas de cobertura tipicamente associadas ao uso de tintas coloidais de nanopartículas [93].

O controle das dimensões dos nanomateriais geralmente está associado com o controle do crescimento do material e a estabilização da nanoestrutura desejada em relação à sua possível agregação e deterioração. Agentes de coordenação ou ligantes específicos são necessários para encapsular os aglomerados atômicos formados no início da cristalização, com a morfologia desejada, além do controle da temperatura e o tempo de reação [80]. De maneira geral, as nanofolhas podem ser obtidas tanto por métodos *top-down* quanto por métodos *bottom-up*.

Para a produção de nanofolhas pelo método *top-down*, primeiramente se faz necessária a obtenção do material lamelar, para então prosseguir com a etapa de esfoliação dessas lamelas até a total dispersão das folhas que formam essa estrutura. Por esfoliação, entende-se o aumento gradativo da distância interlamelar, até uma situação limite em que as folhas se separam formando uma dispersão coloidal. A dispersão coloidal é definida como sendo uma mistura heterogênea de pelo menos duas fases diferentes, sendo a fase dispersa misturada com o meio de dispersão, onde pelo menos um dos componentes da mistura apresenta uma dimensão no intervalo de 1 a 1000 nm. A dispersão coloidal é termodinamicamente instável, sendo necessário o uso de solventes adequados que evitem a sedimentação da fase dispersa [78].

Uma abordagem para a esfoliação de materiais lamelares para a produção direta de dispersões coloidais é a esfoliação líquida, na qual é possível obter uma grande quantidade de nanofolhas dispersas. Uma das estratégias utilizadas neste processo de esfoliação é expor o material lamelar às ondas ultrassônicas em um solvente apropriado. Essas ondas ultrassônicas geram bolhas por cavitação que colapsam em jatos microscópicos de alta energia, quebrando os cristalitos lamelares e produzindo nanofolhas esfoliadas (Figura 10). Em solventes adequados (aqueles que possuem a energia de superfície apropriada ao material lamelar em questão) as nanofolhas continuam estáveis após certo período de tempo, enquanto em solventes inadequados ocorre a agregação e sedimentação das nanofolhas [78].

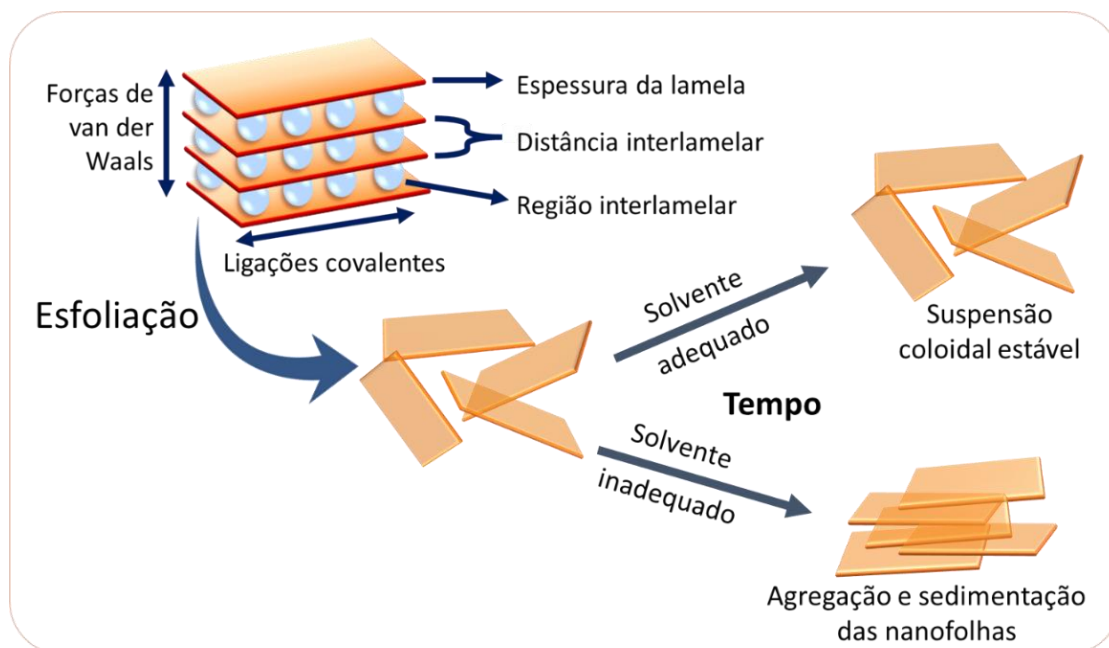


Figura 10. Representação esquemática da esfoliação líquida de materiais lamelares através de ultrassom e solventes. A utilização de solvente adequado produz uma suspensão coloidal estável, enquanto solventes incompatíveis não conseguem estabilizar as nanofolhas, que agregam e sedimentam com o passar do tempo. Adaptado de [90]

Embora no cenário ideal as nanofolhas sejam constituídas por uma monocamada, elas geralmente se apresentam como lâminas parcialmente esfoliadas, compreendendo um pequeno número (<10) de monocamadas empilhadas, especialmente as nanofolhas provindas pelo método *top-down*, que tende ainda a apresentar uma larga distribuição de tamanhos. Portanto, a esfoliação de materiais lamelares representa um desafio, já que muitos fatores precisam ser controlados para assegurar a delaminação das folhas sem quebras, e a sua estabilidade após o processo, evitando que elas se reagrupem e/ou sedimentem. Entretanto vale ressaltar que os próprios materiais lamelares 3D já são uma interessante e potencialmente útil classe de nanoestruturas, apresentando propriedades interessantes e podendo ser aplicadas em diversas áreas tecnológicas [94–96].

Outra alternativa de processamento de nanomateriais 2D é o procedimento *bottom-up*. Essa metodologia vem sendo preferida para a obtenção de nanofolhas com maior qualidade, pois é capaz de controlar a síntese desde a etapa de

nucleação dos nanocristais, levando à formação direta das estruturas 2D desejadas de maneira homogênea e reprodutível [11].

Entretanto, sintetizar céria em morfologias controladas, especialmente estruturas 2D ainda é bastante desafiador, pois a sua estrutura cristalina cúbica de face centrada dificulta a formação de morfologias anisotrópicas. Em geral, nanofolhas de céria são sintetizadas em condições hidro ou solvotérmicas e requerem o uso de surfactantes/*templates* e temperaturas acima de 200 °C de síntese. Sendo assim, o desenvolvimento de novos protocolos de síntese de óxidos de céria e de céria dopada que permitam o controle da morfologia é um tema relevante de pesquisa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho de doutorado está dividido em três partes principais: *i)* otimização de metodologias de síntese para a produção de CGO nanoestruturado com controle de forma e visando a obtenção de CGO bidimensional (2D); *ii)* caracterização físico-química das nanoestruturas produzidas; *iii)* aplicação das nanoestruturas como camada de barreira de difusão em células a combustível.

Nessa seção são apresentados os reagentes, materiais de partida e são descritos os procedimentos e técnicas usados no desenvolvimento dessa pesquisa.

A Tabela 1 descreve os reagentes utilizados nas sínteses. Todos os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio e mantidos em dessecador.

Tabela 1. Descrição dos materiais utilizados nas sínteses.

Reagente	Fórmula linear	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Fornecedor	Pureza (%)
Nitrato de cério	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	434,23	Sigma-Aldrich	99
Nitrato de gadolínio	Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	451,36	Sigma-Aldrich	99
Hexametenotetramina	C ₆ H ₁₂ N ₄	140,19	Sigma-Aldrich	99
Dodecilsulfato de sódio	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	288,38	Sigma-Aldrich	99
Bicarbonato de sódio	NaHCO ₃	84,01	Sigma-Aldrich	99
Hidróxido de sódio	NaOH	40,00	Dinâmica	98
Carbonato de potássio	K ₂ CO ₃	138,2	Vetec	99
Pluronic P123	(C ₃ H ₆ O·C ₂ H ₄ O) _x	~5.800	Sigma-Aldrich	100
Etilenoglicol	HOCH ₂ CH ₂ OH	62,07	Sigma-Aldrich	100
Etanol absoluto	C ₂ H ₅ OH	46,07	Synth	99

4.1. Síntese de CGO nanoestruturado

Para a produção dos nanocristais de CGO foram realizadas diferentes rotas de sínteses, por processos *top-down* e *bottom-up*, a fim de estudar o controle morfológico do CGO. Inicialmente, o objetivo do estudo foi produzir CGO lamelar para sua posterior esfoliação (*top-down*), visando a síntese de nanoestruturas de CGO 2D. Em seguida, a metodologia *bottom-up* foi estudada, a fim de se obter nanoestruturas de CGO diretamente após a etapa de síntese, sem a necessidade de uma etapa de esfoliação. Os desenvolvimentos iniciais da produção de CGO lamelar foram importantes para entender a influência de algumas variáveis da formação dos nanocristais de CGO (como temperatura, agitação e tempo de envelhecimento da solução precursora) e assim, poder delinear de maneira mais assertiva os experimentos na metodologia *bottom-up*.

A seguir serão descritos os métodos de síntese utilizados no presente estudo.

4.1.1. Síntese *top-down* (ST)

Para a produção de CGO lamelar foram utilizados 3 sistemas diferentes: autoclave, refluxo e béquer. Os reagentes de partida e concentrações das soluções foram mantidos constantes para se comparar a influência do reator.

Para essa abordagem, foi utilizado o surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS), para se obter lamelas de CGO intercaladas com o íon DS^- , para posterior tratamento de esfoliação líquida e obtenção de CGO 2D. Foram preparadas soluções aquosas de nitrato de cério e gadolínio (5×10^{-2} M), SDS (0,1 M) e hexametenotetramina (HMTA, 2 M). 20 mL de solução de nitratos foram misturados lentamente com 10 mL de solução de SDS e 1 mL de HMTA, em temperatura ambiente, sob agitação magnética por 5 minutos, e então transferidas para o reator, conforme descrito a seguir. O fluxograma correspondente à síntese *top-down* é apresentado na Figura 11.

4.1.1.1. Síntese top-down em autoclave (STA)

Primeiramente, amostras de CeO₂ foram preparadas de acordo com a síntese reportada na referência [97] A solução precursora descrita acima foi transferida para um reator do tipo autoclave e tratada a 80 °C em estufa por 6 h. A adição do gadolínio como dopante foi estudada, na concentração de 10% mol, com temperatura de tratamento de 80 e 120 °C. Os precipitados produzidos foram lavados com água deionizada, centrifugados e secos em temperatura ambiente.

4.1.1.2. Síntese top-down em refluxo (STR)

Amostras de CeO₂ e CGO foram produzidas em sistema de refluxo, com agitação magnética, a fim de estudar o efeito da pressão ambiente e agitação constante durante o tempo de síntese. As reações foram conduzidas a 80 °C por 10 h, e alíquotas do material produzido foram coletadas a cada hora, para acompanhamento da reação através de análises de difratometria de raios X e de imagens de microscopia eletrônica de varredura. Tanto o material precipitado quanto o sobrenadante foram avaliados, sendo que o precipitado foi lavado com água deionizada e seco em temperatura ambiente previamente às análises, e o sobrenadante foi avaliado como preparado, sendo gotejado diretamente no porta-amostra da respectiva análise a ser conduzida, e seca em estufa a ~40 °C.

4.1.1.3. Síntese top-down em béquer (STB)

A síntese foi conduzida em frasco de vidro com tampa, sem agitação e sob pressão ambiente. Foram testadas as temperaturas de 10, 30 e 40 °C, em geladeira, ambiente e banho-maria, respectivamente. O tempo de síntese foi avaliado entre 24 h e 14 dias, retirando-se alíquotas da solução para a realização de análises de difração de raios X. Os precipitados obtidos foram filtrados, lavados com água e secos em temperatura ambiente. Após a obtenção do pó seco, testes de esfoliação líquida foram conduzidos [90]. Os materiais foram esfoliados em sistemas de água/etanol, testando-se diferentes proporções entre os solventes (de 0 até 100% de etanol). Para esses testes de esfoliação, 0,3 g do precipitado seco foi tratado em banho ultrassônico (marca Unique, modelo USC - 1400) com 10 mL da solução solvente por 6 h. A temperatura do banho ultrassônico foi mantida entre 30 e 40 °C, com adição de gelo.

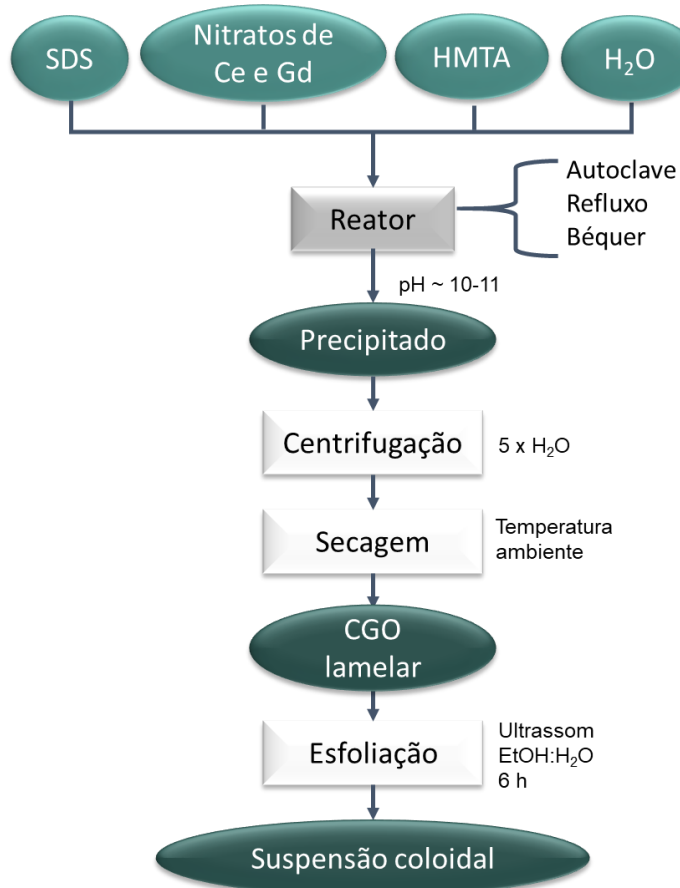


Figura 11. Fluxograma esquemático da síntese pela abordagem *top-down*, utilizando os reatores autoclave (STA), refluxo (STR) e béquer (STB).

4.1.2. Síntese *bottom-up* (SB)

As sínteses realizadas com a abordagem *bottom-up* foram executadas seguindo duas linhas: 1) utilizando o princípio de auto-montagem seguido pelo tratamento solvotérmico em autoclave e 2) utilizando o método de coprecipitação em béquer. A seguir serão descritos os procedimentos utilizados nestes experimentos.

4.1.2.1. Síntese *bottom-up* em autoclave (SBA)

O primeiro estudo da abordagem *bottom-up* foi realizado com base na metodologia de síntese desenvolvida pelo grupo de pesquisa do Dr. Ziqi Sun [98], utilizando como surfactante o copolímero Pluronic e etilenoglicol como cosurfactante. Neste método, 0,2 g de Pluronic foram dissolvidos em 13 g de etanol e 1 g H₂O em banho ultrassônico por 15 minutos. Em seguida, 0,2178 g de

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,07 g de HMTA foram adicionados a solução e sonificados por mais 15 minutos. Por fim, adicionou-se 13 mL de etilenoglicol (EG) e a solução permaneceu em banho ultrassônico por 30 minutos. A fim de estudar as principais variantes da síntese, foram testadas diferentes concentrações de nitrato de cério, de HMTA e diferentes razões EG/ H_2O . Foram testados também diferentes tempos de envelhecimento (30 min, 5 h, 24 h, 7 dias e 14 dias) e diferentes temperaturas de reação (70, 100, 120, 170 °C). Os produtos coletados após o tratamento solvotérmico foram lavados e centrifugados com água deionizada e etanol e secos em estufa a 80 °C.

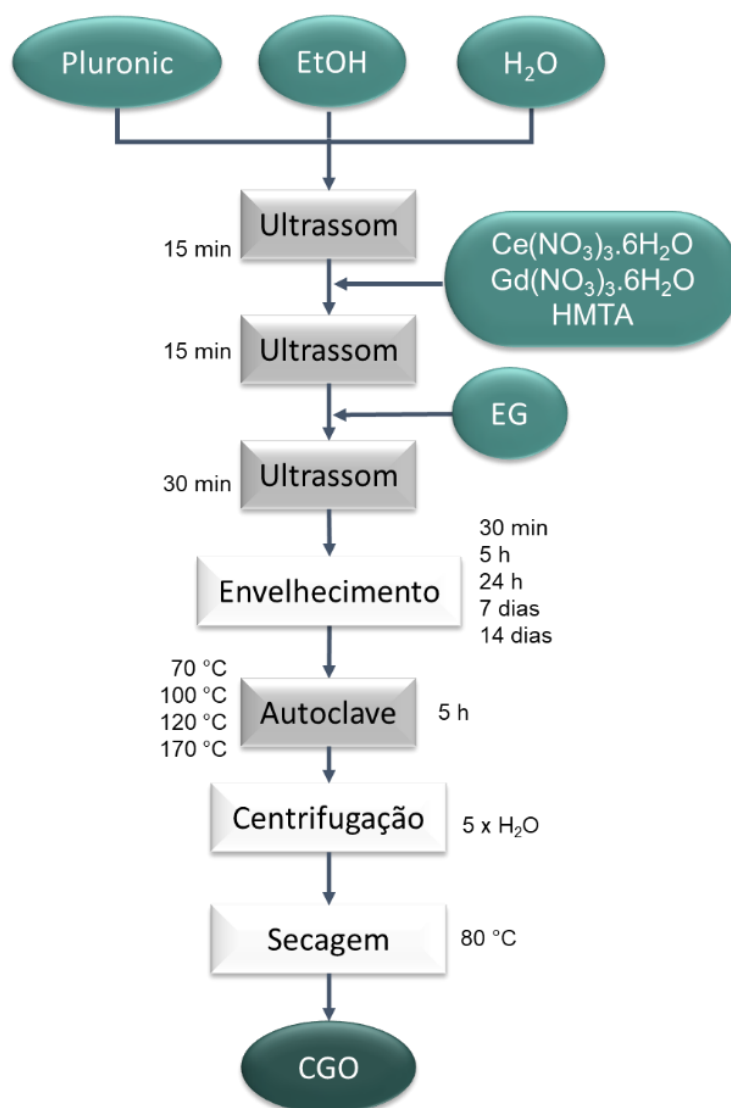


Figura 12. Fluxograma esquemático das sínteses pela abordagem *bottom-up*, em reator do tipo autoclave (SBA).

4.1.2.2. Síntese *bottom-up* em béquer (SBB)

As sínteses *bottom-up* conduzidas em béquer representam a maior parte deste trabalho, com um estudo sistemático das condições usadas. Dessa forma, a fim de facilitar a compreensão acerca dos diferentes experimentos realizados, as sínteses foram agrupadas em três grupos: no primeiro (N), estão as sínteses que fizeram uso apenas do agente de nucleação HMTA, no segundo grupo (P) as sínteses que utilizaram apenas um agente precipitante e no terceiro (E), as sínteses que utilizaram simultaneamente agente de nucleação, precipitante e estabilizante. As modificações desenvolvidas possibilitaram a produção de CGO com diferentes morfologias, conforme será discutido na seção de Resultados e Discussão. A Tabela 2 resume as diferenças entre os três tipos de estudo das sínteses SBB.

Tabela 2. Resumo das principais diferenças entre os métodos de síntese *bottom-up* em béquer SBB.

Grupo	Agente de nucleação	Agente precipitante	Agente estabilizante
N	HMTA	-	-
P	-	NaHCO ₃	-
E	HMTA	NaOH	EG

4.1.2.2.1. Grupo N – Agente de Nucleação (SBB-N)

As amostras do grupo usando agente de nucleação (N) foram planejadas para o estudo da utilização do HMTA na produção dos nanocristais de CGO. Para isso, testes iniciais foram realizados variando a temperatura de síntese e a concentração de HMTA. Após as análises preliminares, foram preparadas soluções de nitrato de cério e gadolínio (5×10^{-2} M). 20 mL da solução de nitratos foram misturados lentamente e sob agitação magnética em temperatura ambiente com 1 mL de solução de HMTA (2 M). A mistura foi então colocada em geladeira (~ 10 °C) e envelhecida por 4 dias.

A partir dessa etapa foram estudadas quatro diferentes estratégias para obtenção dos nanocristais de CGO. Cada uma delas foi acompanhada por meio de análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura:

- SBB-N-0: amostra da própria solução precursora envelhecida;

- SBB-N-evap: alíquota retirada da amostra envelhecida, aquecida a 60 °C até completa evaporação do solvente;
- SBB-N-dec: precipitação natural do material em temperatura ambiente por uma semana,
- SBB-N-P: precipitação do material pela adição de carbonato de potássio.

Os materiais obtidos na forma de pó foram lavados e centrifugados cinco vezes com água deionizada, e secos em estufa a 80 °C. Depois de secos os materiais foram desaglomerados em almofariz de ágata e calcinados ao ar a 500 °C por 1 h, utilizando taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹. A Figura 13 apresenta um fluxograma das sínteses SBB do grupo N, usando agente de nucleação.

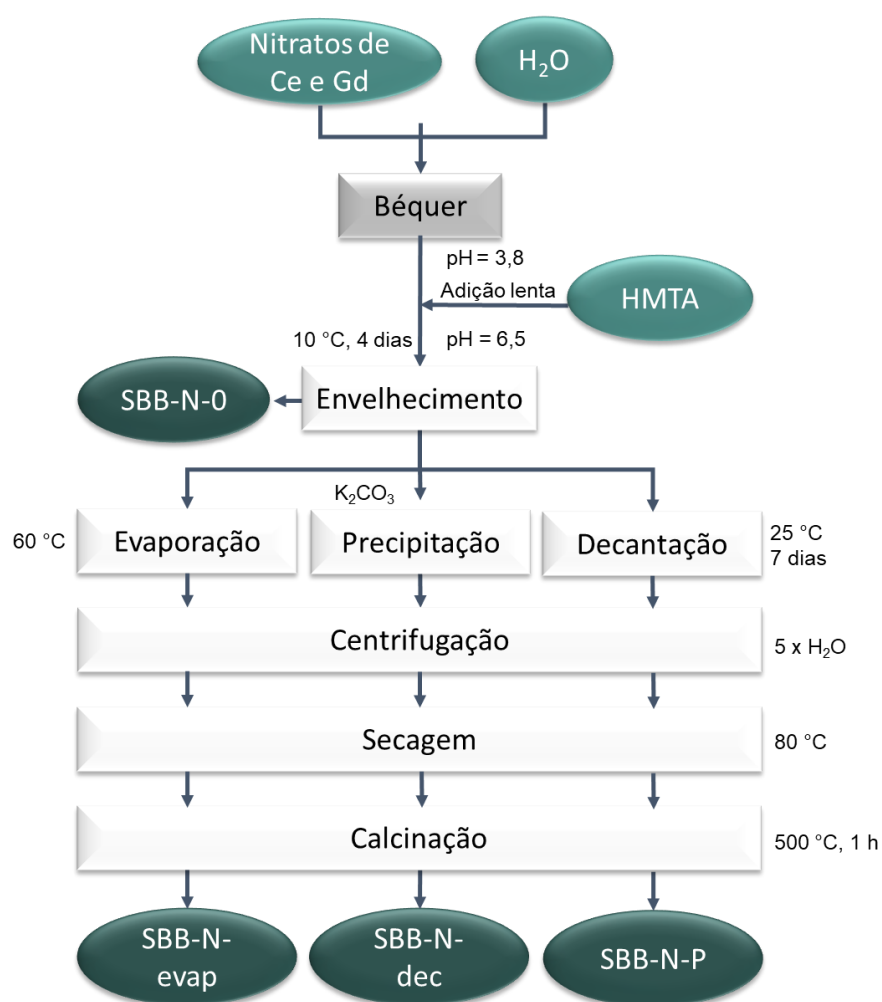


Figura 13. Fluxograma esquemático das sínteses *bottom-up* em béquer com utilização de agente de nucleação HMTA (SBB-N).

4.1.2.2.2. Grupo P- Agente Precipitante (SBB-P)

O grupo P de amostras sintetizadas avaliou a morfologia em função do agente precipitante (P) utilizado. Inicialmente foram preparadas soluções de CGO $1,25 \times 10^{-2}$ M (10% mol de Gd), homogeneizadas sob agitação magnética à temperatura ambiente. Em seguida, uma solução previamente preparada do agente precipitante foi gotejada lentamente, sob agitação, até a solução se tornar turva. Nesses primeiros testes, o volume do agente precipitante não foi controlado, sendo adicionado um excesso para provocar a total precipitação do CGO. Os agentes precipitantes testados foram NH_4F , K_2CO_3 , NaOH e NaHCO_3 , todos na concentração de 0,1 M. Após a precipitação, as amostras permaneceram sob agitação magnética à temperatura ambiente por 1 h. Os precipitados obtidos foram lavados e centrifugados com água deionizada 5 vezes, e secos em estufa a 80 °C.

Após analisar resultados preliminares (imagens de MEV) das amostras produzidas pelos diferentes agentes precipitantes, optou-se por dar segmento ao estudo dessa série de amostras apenas com o NaHCO_3 , pois o produto da reação com esse agente apresentou características 2D mais uniformes. Um teste inicial para definir a concentração do NaHCO_3 foi realizado, mantendo a concentração do nitrato de cério constante ($1,25 \times 10^{-2}$ M). Duas concentrações de NaHCO_3 foram estudadas: 2×10^{-2} M (razão 2:1) e $3,5 \times 10^{-2}$ M (razão 4:1). Após análises de MEV, a razão 2:1 foi selecionada para dar continuidade aos experimentos. Foram então realizados testes em diferentes temperaturas, tempos de reação e agitação do sistema. Testes com diferentes concentrações de precursores de céria também foram conduzidos para observar o efeito na morfologia do produto sintetizado. As condições de síntese de cada amostra precipitada com NaHCO_3 estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Resumo das diferentes condições utilizadas nas sínteses *bottom-up* SBB-P em béquer com o agente precipitante NaHCO_3 .

Amostra	Temperatura (°C)	Agitação magnética	Tempo de envelhecimento
SBB_P_25_1	25	Sim	1 h
SBB_P_90_1	90	Sim	1 h
SBB_P_90_24	90	Sim	24 h
SBB_P_90_24_r	90	Não	24 h

Os precipitados obtidos foram lavados e centrifugados com água deionizada e secos em estufa a 80 °C. Depois de secos os materiais foram desaglomerados em almofariz de ágata e calcinados a 500 °C por 1 h, utilizando taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹. A Figura 14 mostra o fluxograma esquemático das sínteses SBB-P.

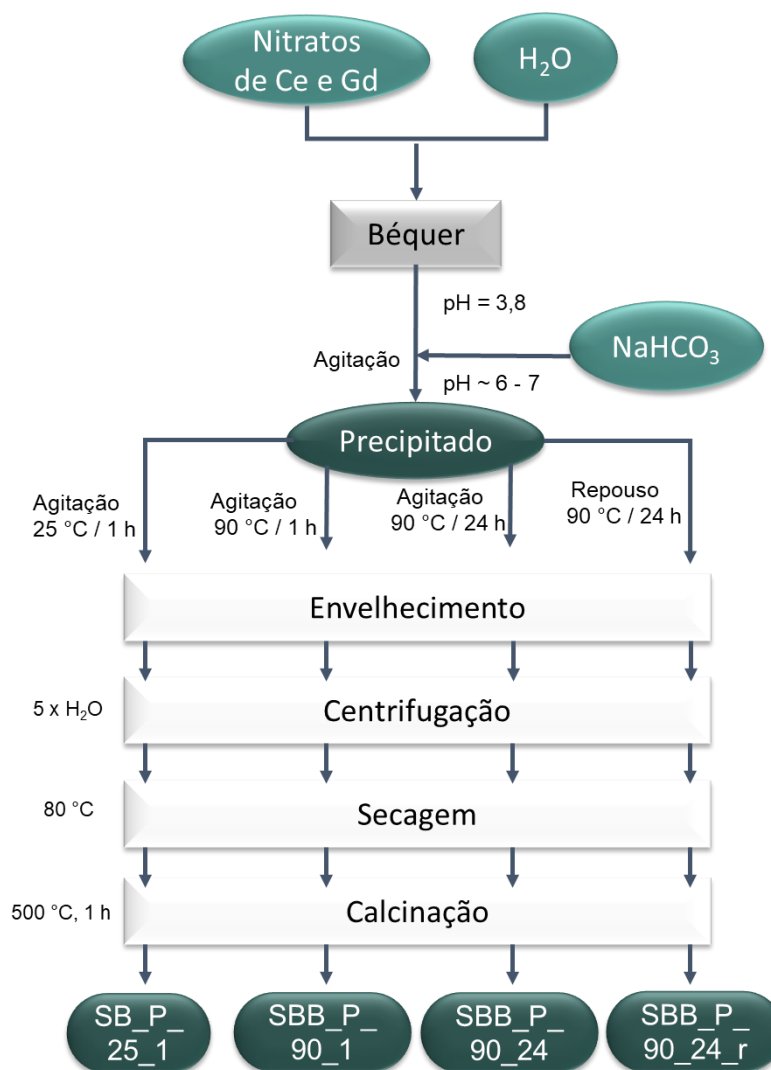


Figura 14. Fluxograma esquemático da síntese *bottom-up* em bquer com utilização de NaHCO₃ (SBB grupo P).

4.1.2.2.3. Grupo E – Agente Estabilizante (SBB-E)

Para o grupo E de amostras sintetizadas pela metodologia *bottom-up* em bquer, foi adicionado um agente estabilizante (E), além dos agentes de nucleação e precipitante estabelecidos nos grupos N e P. Este método foi desenvolvido após a avaliação conjunta dos resultados obtidos nos experimentos anteriores,

resultando em uma rota de síntese inédita para a obtenção de nanofolhas 2D de CGO.

Foram preparadas soluções de nitrato de cério e gadolínio ($2,5 \times 10^{-2}$ M) e HMTA (2 M), que foram misturadas e envelhecidas pelo mesmo procedimento descrito na síntese SBB-N, usando agente de nucleação. Foi adicionado 20 mL de EG no béquer contendo 200 mL de solução envelhecida a 10 °C por 4 dias, com a solução ainda nesta temperatura, sob agitação magnética vigorosa. Após 20 minutos, a solução atingiu a temperatura ambiente e então foi adicionada gota a gota 160 mL de solução do agente precipitante (NaHCO_3 ou NaOH 0,5 M). Para o NaHCO_3 , a solução permaneceu sob agitação a 90 °C por 1 h e então o precipitado formado foi coletado. Para o NaOH, a solução foi agitada em temperatura ambiente por 30 min e em seguida o béquer foi colocado em estufa a 90 °C por 24 h. Para o NaOH também foram realizados testes em autoclave a 90 °C por 24 h e sistema aberto sob agitação a temperatura ambiente por 24 h. O precipitado formado foi lavado e centrifugado com água deionizada. A centrifugação foi realizada em duas etapas: primeiramente foi utilizada a rotação de 3000 rpm, a fim de coletar as nanopartículas maiores, e então foi utilizada a rotação de 8000 rpm, para coletar as nanopartículas menores. As amostras foram secas em estufa a 80 °C e então desaglomeradas em almofariz de ágata. Os pós foram calcinados a 500 °C por 1 h, utilizando taxa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A Figura 15 apresenta o fluxograma da síntese do grupo SBB-E.

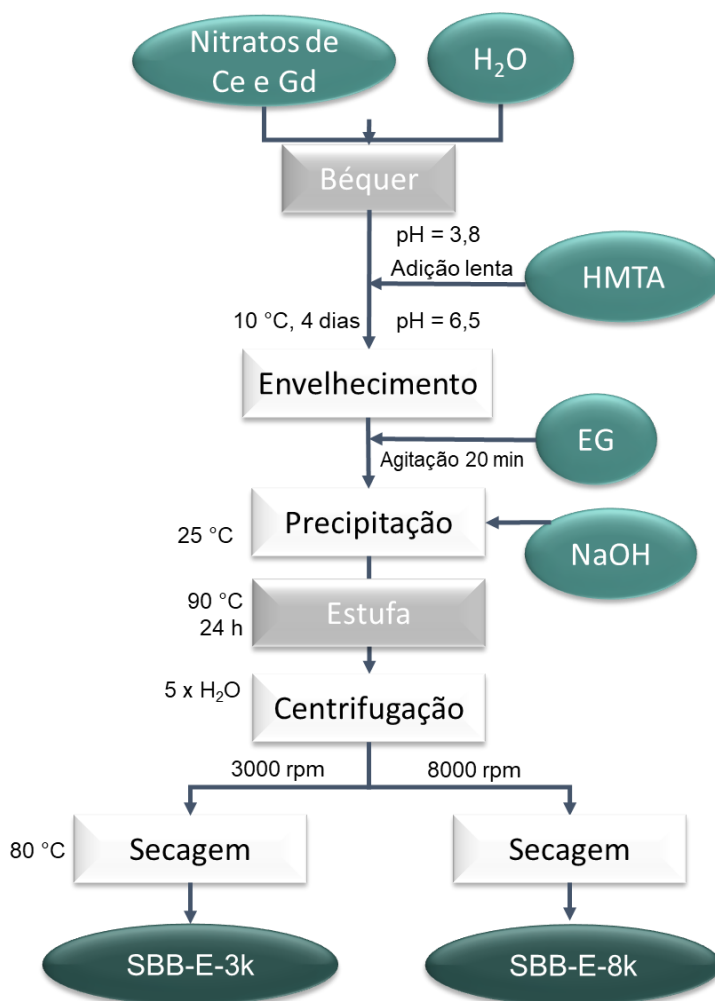


Figura 15. Fluxograma esquemático das sínteses *bottom-up* em béquer utilizando agente de nucleação, precipitante e estabilizante (SBB-E).

4.2. Caracterização das nanoestruturas de CGO

4.2.1. Difração de raios X (DRX)

A fim de determinar a estrutura cristalina formada, fases e os tamanhos de cristalito das amostras, foram realizadas análises de DRX utilizando um difratômetro Rigaku, modelo MiniFlexII, na faixa angular de 2θ de 5 a 90°, a uma velocidade de varredura de $3,0^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ com radiação Cu K α . Nas análises das amostras produzidas pela síntese STB, utilizou-se um difratômetro Rigaku SmartLab para investigar uma faixa angular mais ampla (1 a 90°), com o propósito de investigar a presença de picos característicos de estruturas lamelares.

A partir dos dados de DRX foram calculados os espaçamentos interlamelares (d), utilizando a lei de Bragg, e os tamanhos de cristalito utilizando a equação de Scherrer.

4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET)

A morfologia dos materiais obtidos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando diferentes microscópios: *i)* TM3000 Hitachi; *ii)* JSM-6010LA, JEOL; *iii)* TESCAN MIRA3 ou *iv)* FEI, Inspect F50. Análises por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foram realizadas para obter uma análise elementar semi-quantitativa dos materiais sintetizados. Para cada amostra, foram realizadas leituras em três diferentes pontos e então calculado o valor médio.

Para a preparação das amostras, os materiais em pó foram depositados sobre uma fita adesiva dupla face de carbono e fixadas em porta-amostra de alumínio. As amostras em suspensões foram gotejadas diretamente no porta-amostra de alumínio e secas em estufa a 80 °C por 30 minutos. As amostras em pastilhas foram fraturadas e fixadas com fita dupla face de carbono sobre o porta-amostra de alumínio para avaliar a seção transversal.

Amostras selecionadas foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) nos equipamentos *i)* JEM-1400; *ii)* JEM-3000f ou *iii)* JEM-2100f. Os pós foram dispersos em isopropanol e gotejados em tela de molibdênio com filme de carbono do tipo Formvar (Mo-grid Ted-Pella).

4.2.3. Análise de área superficial

As áreas superficiais específicas dos pós foram determinadas pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), utilizando equipamento TriStar II 3020 da Micromeritics. A análise foi realizada através da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio a -196 °C, obtendo-se dados do volume de poros, área BET e distribuição do tamanho de poros. Previamente à análise, a amostra foi seca a 300 °C, sob vácuo. O diâmetro médio dos poros (L) é calculado determinando-se o volume total de poros (V_T) e a superfície específica (S_{BET}), por:

$$L = \frac{4000V_T}{S_{BET}} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

4.2.4. Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico dos pós foi avaliado por meio de análise termogravimétrica, em equipamento Setaram LABSYS. Os ensaios foram realizados a partir da temperatura ambiente até 1200 °C, em atmosfera de ar sintético com fluxo de 5 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

4.2.5. Análise dilatométrica (TMA)

Análises dilatométricas foram realizadas em amostras a verde (isto é, pó calcinado) compactadas em moldes cilíndricos de 5 mm de diâmetro, utilizando um dilatômetro Setaram LABSYS-TMA, para avaliar a retração linear dos compostos cerâmicos na faixa de temperatura ambiente até 1400 °C, sob fluxo de ar sintético de 5 mL.min⁻¹, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

4.3. Aplicação das nanoestruturas de CGO como camada de barreira de difusão

Após a caracterização físico-química inicial das amostras produzidas, foram selecionadas algumas nanoestruturas para a aplicação como camada de barreira de difusão. Para isso, foram preparadas suspensões de CGO para posterior deposição de filmes em substratos de YSZ comercial.

4.3.1. Produção e deposição de suspensões de CGO

As amostras SBB-N-0, SBB-N-dec, SBB-P-90-1, SBB-E-3k e SBB-E-8k foram selecionadas para aplicação como filmes em eletrólito de YSZ, a fim de se obter uma camada fina, densa e homogênea. Para ajustar a viscosidade das suspensões, uma solução foi produzida dispersando PVP (6% em massa) em uma mistura água:etanol (2:1 em volume) em banho ultrassônico por 30 minutos.

Para as amostras em pó (SBB-N-dec, SBB-P-90-1, SBB-E-3k e SBB-E-8k) 20 mg do CGO sintetizado foram sonicados com 20 mL da solução de PVP por 30 minutos, obtendo-se uma suspensão translúcida (Figura 16). Para testar se o processo de suspensão foi eficiente, um laser foi direcionado à suspensão para evidenciar o efeito Tyndall, característico de suspensões coloidais. Para a amostra de CGO em solução (SBB-N-0), foram misturados 30 mL da amostra com 15 mL da solução de PVP, em banho ultrassônico por 30 minutos.

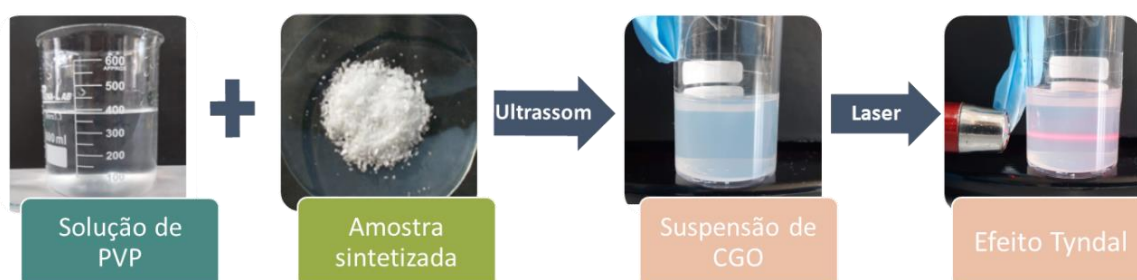


Figura 16. Fotografias da preparação das suspensões de CGO para deposição das camadas de barreira de difusão.

A deposição das suspensões para a produção dos filmes foi realizada por meio da técnica de *spin coating*, usando um equipamento Laurel, modelo WS-400-6NPP-LITE, em substrato de zircônia estabilizada com 8% mol de ítria (YSZ) sinterizada a 1500 °C. Uma etapa de deposição típica se inicia fixando o substrato de YSZ ao equipamento através do sistema de vácuo, em atmosfera de nitrogênio, e então ~0,2 mL da suspensão de CGO é adicionada na superfície. O substrato é então rotacionado a 2500 rpm por 10 segundos, formando uma camada fina e homogênea de CGO. Essas condições foram otimizadas através de testes preliminares. A camada é seca sob lâmpada incandescente a uma distância de 20 cm por aproximadamente 1 h, e o processo é repetido pelo número de deposições necessárias para se obter a espessura desejada do filme de CGO. Após as deposições, a amostra é calcinada a 500 °C por 1 h, utilizando taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ e sinterizada a 1150 °C por 1 h, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ em forno resistivo do tipo caixa (Lindberg modelo 51524,). A Figura 17 apresenta o fluxograma da preparação das suspensões de CGO e sua deposição em eletrólito de YSZ para a obtenção das camadas de barreira de difusão.

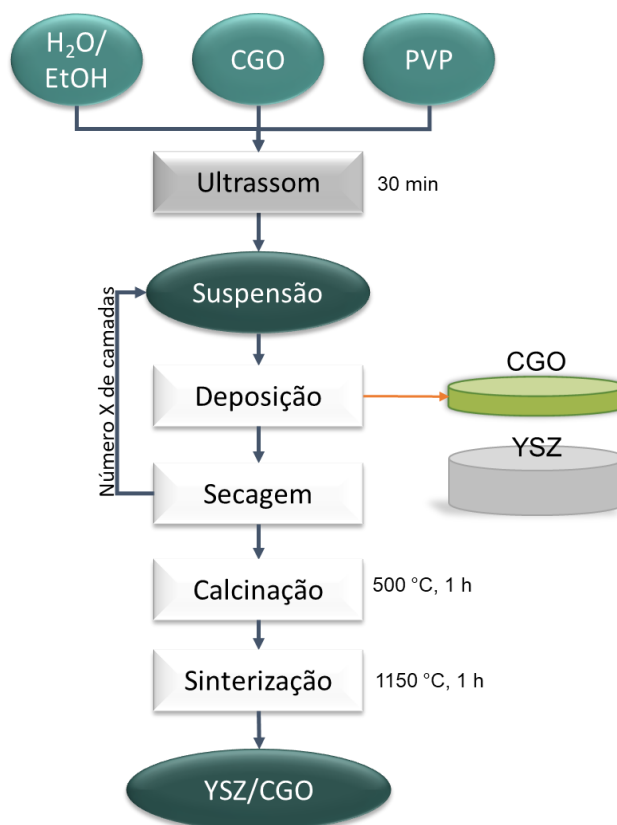


Figura 17. Fluxograma esquemático da produção dos filmes de CGO sobre substrato de YSZ por *spin coating*.

4.3.2. Fabricação das células simétricas

Para as medidas de espectroscopia de impedância foram preparados três grupos de células simétricas (Figura 18).

- Série 1: Célula eletrólito YSZ comercial. Pastilhas prensadas padrão de YSZ (Tosoh) foram compactadas em matriz cilíndrica de 10 mm de diâmetro em prensa uniaxial de 60 Mpa por 60 segundos, e sinterizadas a 1500 °C por 5 h.
- Série 2: Célula simétrica bieletrólito CGO|YSZ|CGO. Um filme de CGO foi depositado sobre os dois lados da pastilha de YSZ (série 1) como representado no fluxograma da Figura 18. O processo de deposição do filme foi repetido em ambos os lados do substrato de YSZ conforme esquema da Figura 17, com posterior sinterização a 1150 °C por 1 h.
- Série 3. Célula simétrica de barreira de difusão LSCF|CGO|YSZ|CGO|LSCF. Esta série foi preparada de forma idêntica a anterior, porém foram

adicionadas camadas de LSCF em ambos os lados da pastilha previamente à etapa de sinterização.

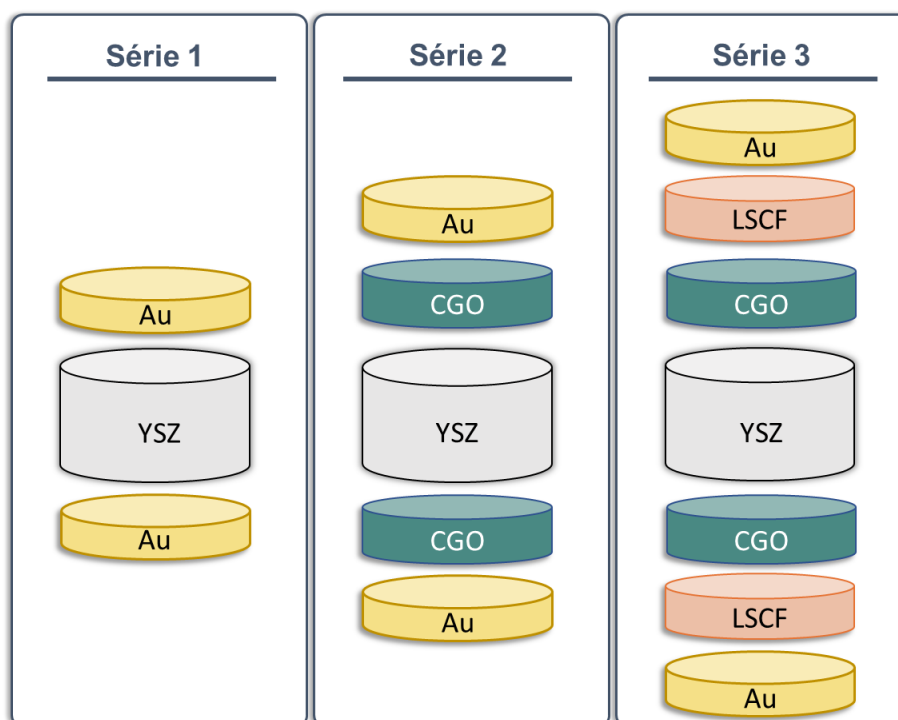


Figura 18. Representação esquemática de montagem das células simétricas.

Para as três séries, eletrodos de ouro foram pintados manualmente sobre os dois lados das pastilhas e então curados em forno tubular a 800 °C por 1 h.

4.3.3. Caracterização eletroquímica das células simétricas

As propriedades elétricas das células simétricas das descritas na Figura 18 foram avaliadas por meio de espectroscopia de impedância, em um sistema duas pontas construído pelo IPEN. As amostras são inseridas em uma câmara com capilares de alumina e fios de platina, que mantém o contato elétrico com as faces paralelas da amostra durante as análises, e essa câmara é então inserida em um forno resistivo vertical, com atmosfera controlada. As medidas foram realizadas com um analisador de frequências Solartron SI 1260, com frequência variando entre 1 Hz a 10 MHz e amplitude ac de 100 mV. A aquisição e processamento dos dados foram realizadas pelo programa ZPlot/ZView (Scribner Associates Inc.).

As amostras eletrólito e bieletrolito (Figura 18) foram avaliadas em função da temperatura, entre 300 e 800 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. A

amostra foi estabilizada em cada temperatura por 30 minutos antes da medida elétrica. Amostras LSCF|CGO|YSZ|CGO|LSCF foram envelhecidas em forno resistivo do tipo caixa por 90 h a 900 °C. Amostras de controle com o LSCF depositado diretamente em YSZ sem camada de barreira de CGO, foram produzidas nas mesmas condições. Essas amostras foram confeccionadas em duplicata, para avaliação das propriedades elétricas por espectroscopia de impedância com e sem envelhecimento, medidas a 792 °C.

4.3.4. Fabricação das células unitárias

Foram produzidos eletrólitos a partir de pó comercial de YSZ (Tosoh), em matriz cilíndrica com diâmetro de 25 mm por compactação uniaxial de 60 MPa por 60 s. As pastilhas foram sinterizadas a 1500 °C por 5 h com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ em forno resistivo do tipo caixa. O diâmetro e espessura finais dos eletrólitos são de aproximadamente 18 mm e 400 µm, respectivamente.

Para produzir as tintas do anodo 60NiO-40YSZ utilizou-se o método da mistura líquida, que consiste em dispersar o pó comercial de YSZ e acetato de níquel II tetra hidratado (C₄H₆NiO₄.4H₂O, Aldrich) em etanol, sob agitação à 70 °C, até a total evaporação do solvente. O pó obtido é calcinado a 450 °C por 5 h ao ar, e após o resfriamento é desaglomerado em almofariz de ágata. Para produzir a suspensão, 1 g desse pó é misturado à 2 g de solvente comercial à base de terpineol (Ink Vehicle – Fuel Cell Materials), em moinho planetário, em 3 ciclos de 5 min a 500 rpm, utilizando esferas de moagem de zircônia (TZ-3Y, Tosoh) com diâmetro de 1 mm.

A deposição do anodo sobre o eletrólito foi realizada por *spin coating*, a 6000 rpm por 10 s, sendo seca sob lâmpada incandescente a uma distância de 20 cm. Diversas camadas foram depositadas com secagem entre cada deposição até se obter a massa desejada de aproximadamente 60 mg, que corresponde a uma espessura de aproximadamente 60 µm. O conjunto eletrólito/anodo foi então sinterizado à 1450 °C por 2 h com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹.

Em seguida foram depositadas, sobre o eletrólito, as camadas de barreira de difusão produzidas com as suspensões de CGO seguindo procedimento descrito na Figura 17.

Por fim foram depositadas as camadas do catodo de LSCF sobre a camada de barreira, pelo método de *spin coating*, até obter a massa de 60 mg. A tinta de LSCF foi preparada da mesma forma que a tinta do anodo, partindo-se de 1 g do pó comercial de LSCF (Fuel Cell Materials) e 2 g de solvente (Ink Vehicle – Fuel Cell Materials), misturados em moinho planetário, em 3 ciclos de 5 min a 500 rpm. O conjunto catodo/barreira/eletrólito/anodo foi sinterizado à 1150 °C por 1 h com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

A Figura 19 apresenta o esquema das camadas das células unitárias produzidas, com as respectivas espessuras nominais. Para as células controle foram realizados os mesmos procedimentos, porém sem a adição das camadas de barreira de CGO.

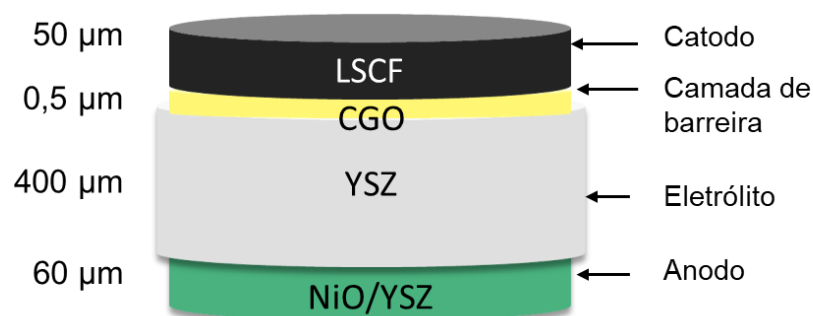


Figura 19. Ilustração esquemática das camadas de uma célula unitária produzida.

4.3.5. Testes das células unitárias operando com hidrogênio

A caracterização eletroquímica das células unitárias foi realizada por meio de medidas de curva de polarização (i-V), utilizando um sistema de testes da Fiaxell SOFC Technologies, acoplado a um potenciostato Parstat 3000A-DX. Uma malha e conexões de fio de ouro foram utilizadas como coletor de corrente no catodo e uma malha de níquel foi usada no anodo. As medidas foram realizadas na faixa de temperatura de 600 a 800 °C. Para a realização do teste, o sistema foi aquecido até a temperatura de medida a uma taxa de 10 °C.min⁻¹. Durante o aquecimento, ar sintético é inserido no catodo e nitrogênio é inserido no anodo, ambos com vazão de 20 mL.min⁻¹. Após atingir a temperatura de medida, o sistema estabiliza por 1 h, acompanhando-se os valores do potencial de circuito aberto (OCV). Então, inicia-se a introdução de H₂ no sistema (pelo anodo), substituindo lentamente o fluxo de

N₂ por H₂. Para a realização das medidas, o fluxo de ar sintético, utilizado como oxidante, é aumentado para 200 mL.min⁻¹, mesmo fluxo mantido para o combustível H₂. Foram realizadas medidas de curvas i-V da OCV até 0,4 V com taxa de variação contínua de potência de 10 mV.s⁻¹. foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância na faixa de frequência de 1 Hz a 1 MHz com amplitude a.c. de 10 mV.

4.4. Aplicação de nanopartículas de CGO como suporte em processos catalíticos

A amostra SBB-P-90-1 (CGO fita) foi avaliada como suporte para catalisador de níquel em reações de reforma a vapor do etanol. Para a produção deste catalisador (Ni/CGOfita) o método de impregnação úmida foi utilizado. Foram preparadas soluções alcoólicas de acetato de níquel com a porcentagem mássica desejada (1, 5, 10 e 15%) e o pó de CGO fita calcinado. A mistura permaneceu sob agitação magnética à ~ 70 °C, até total evaporação do solvente. Em seguida, o pó obtido foi calcinado a 700 °C por 1 h ao ar e resfriado ao forno. Os pós Ni/CGOfita foram desaglomerados em almofariz de ágata.

Os testes catalíticos de reforma à vapor do etanol foram conduzidos a 600 °C em reator de leito fixo e pressão atmosférica. A ativação dos catalisadores foi realizada em atmosfera de hidrogênio (30 mL.min⁻¹) a 600 °C por 1 h e purgados com N₂ por 30 minutos. A mistura reativa (2,5% de etanol, 7,5% água e 90% nitrogênio) foi obtida através do fluxo de duas correntes de N₂ através de cada saturador contendo etanol e água separadamente, mantidos na temperatura requerida para a obtenção da razão molar 3:1 de água:etanol. A conversão do etanol e a distribuição dos produtos foram analisadas por cromatografia gasosa (Agilent 7890A), equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e um detector de ionização de chama (FID) conectados em série. A conversão do etanol (X_{etanol}) e a distribuição dos produtos (S_x) foram determinadas conforme as equações a seguir:

$$X_{\text{etanol}} = \frac{(n_{\text{etanol}})_{\text{entrada}} + (n_{\text{etanol}})_{\text{saída}}}{(n_{\text{etanol}})_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4.2})$$

$$S_x = \frac{(n_x)_{\text{produzido}}}{(n_{\text{total}})_{\text{produzido}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Sendo (n_x) produzido = mols de x produzidos (x = hidrogênio, CO, CO₂, metano, acetaldeído ou etileno) e (n_{total}) produzido = mols de H₂ + mols de CO₂ + mols de metano + mols de acetaldeído + mols de etileno (os mols de água produzidos não são incluídos).

Após as reações, as amostras foram analisadas por TGA (Setaram LABSYS) para determinar a quantidade de carbono formado durante os testes catalíticos. As amostras foram aquecidas sob fluxo de ar sintético, da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados separados em três seções. A primeira apresenta estudos de sínteses com otimização de parâmetros de reação para a produção de CGO nanoestruturado com controle de morfologia, visando à obtenção de CGO bidimensional. A segunda seção do trabalho apresenta os estudos de processamento dos materiais sintetizados para uso como camadas componentes de SOFC. Na seção final, são apresentados os resultados das caracterizações eletroquímicas de SOFC e de catalisadores para reforma a vapor do etanol usando os nanomateriais de céria.

A fim de facilitar o acompanhamento das sínteses realizadas, uma tabela resumindo as principais amostras sintetizadas no presente trabalho é apresentada no Apêndice.

5.1. Sínteses de CGO nanoestruturado

Existem diversos estudos relatando o controle morfológico da céria, porém a aplicação da céria é relativamente limitada se comparada às soluções sólidas de céria dopada com gadolínio (ou samária). Entretanto, a adição dos dopantes para aumentar a condutividade de íons oxigênio da céria pode alterar a morfologia apresentada pelo produto final. A estratégia inicial para se obter nanoestruturas bidimensionais inéditas de céria dopada com gadolínio usou como base as sínteses relatadas para a céria adaptando-as para a incorporação do gadolínio. Os experimentos seguiram duas abordagens, *top-down* e *bottom-up*, conforme discutido na seção anterior, e serão apresentados a seguir.

5.1.1. Síntese *top-down* (ST)

Seguindo esta metodologia, foram sintetizadas estruturas lamelares de céria e de CGO, e estudadas algumas condições de esfoliação destas estruturas para a obtenção de nanofolhas 2D.

Surfactantes são utilizados para controlar o tamanho das nanopartículas devido às suas propriedades de repulsão eletrostática e de impedimento estérico, que diminuem a velocidade das reações químicas, permitindo assim um melhor controle morfológico [99]. O surfactante SDS foi escolhido por sua propriedade de formação de micelas, obtidas através da interação eletrostática entre o grupo

aniônico (dodecil sulfato - DS⁻) e os cátions metálicos, que servem como *template* para formação de estruturas lamelares com espaçamentos uniformes [77]. Este conjunto de lamelas 3D pode posteriormente ser esfoliado com auxílio de um solvente adequado para a obtenção de materiais 2D, configurando a rota *top-down*. Nas sínteses *top-down* (ST) foram estudadas três abordagens: em autoclave (STA), em refluxo (STR) e em béquer (STB).

5.1.1.1. Síntese *top-down* em autoclave (STA)

Utilizando o método hidrotermal foram sintetizadas amostras de CeO₂ e de CGO, com a adição do surfactante aniônico SDS e o agente de nucleação HMTA. Primeiramente foi sintetizada a amostra de céria tendo como base os trabalhos já relatados. Usando-se os parâmetros descritos para a céria foram estudadas as condições de síntese para a obtenção de nanofolhas de CGO 2D, para as quais não foram encontrados relatos.

A Figura 20a mostra o difratograma de raios X da amostra de céria sintetizada em autoclave, a 80 °C por 6 h. Uma série de picos intensos, estreitos e uniformemente espaçados pode ser observada em ângulos menores que 30° (2θ). Estes picos de difração são característicos de estruturas lamelares altamente organizadas e são associados aos planos (00l) [97]. O resultado indica que a metodologia de síntese foi eficiente em produzir a estrutura lamelar híbrida, composta por lamelas de céria intercaladas com ânions DS⁻ do surfactante.

A região entre 20 e 60° (2θ) do difratograma de raios X foi ampliada e comparada com uma amostra de céria comercial (Figura 20b). Ao expandir a região dos picos referentes à estrutura da céria, é possível observar a presença dos picos característicos da estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita da céria. A obtenção de estruturas lamelares são confirmadas pelas imagens de MEV apresentadas nas Figura 20c e 20d, que evidenciam que a amostra é composta por uma mistura de partículas de morfologia lamelar e partículas de morfologia irregular. A amostra foi analisada sem nenhuma etapa de purificação, apenas coletando o precipitado formado e depositando-o sob o porta-amostras, com secagem em estufa a ~ 40 °C.

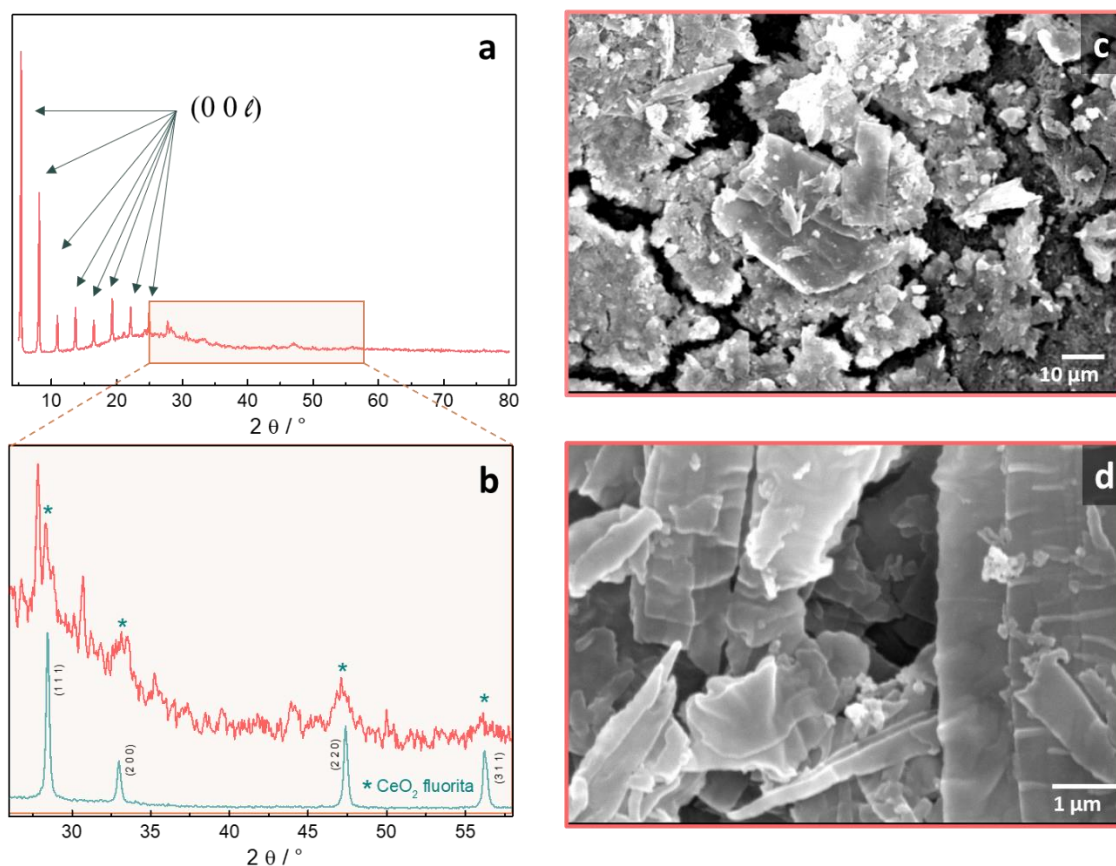


Figura 20. Difratoograma de raios X da amostra de CeO_2 sintetizada em autoclave a 80°C por 6 h (a), com aumento da região entre 20 e 60° para comparação com material comercial (b). Imagens de MEV da amostra (c e d) com diferentes ampliações.

Visando expandir a síntese em autoclave para as soluções sólidas de CGO, a adição do gadolínio foi estudada mantendo-se todas as condições de síntese e inserindo na solução de nitratos 10% mol de gadolínio. Foram selecionadas duas temperaturas de reação em autoclave, 80 e 120°C . A Figura 21a mostra os difratogramas de raios X das amostras de CGO sintetizadas e o padrão de DRX esperado para o CGO (ficha cristalográfica JCPDS 75-0161), para comparação. Ambas as amostras apresentaram os picos característicos da estrutura fluorita e picos de baixa intensidade em ângulos menores. Ao contrário dos picos $(00l)$ com espaçamento uniforme vistos para a amostra de céria pura, as amostras dopadas com gadolínio não apresentaram essa assinatura de organização lamelar nos dados de DRX. Na ampliação mostrada na Figura 21b é possível observar que as amostras sintetizadas de CGO apresentam deslocamento dos picos (111) para menores ângulos em relação à amostra de céria comercial, o que é esperado com

a dopagem com gadolínio, pois o íon Gd^{3+} possui maior raio iônico que o Ce^{4+} . Isso indica a formação de uma solução sólida entre os óxidos de cério e gadolínio. Os picos alargados também indicam que os tamanhos de cristalitos estão na faixa nanométrica. Para calcular os tamanhos médios de cristalito das amostras foi utilizada a equação de Scherrer, através dos valores de largura a meia altura (FWHM) do pico de maior intensidade (111). O CGO sintetizado a 120 °C apresenta um tamanho médio de cristalito de ~ 10 nm, e o CGO sintetizado a 80 °C de 6 nm, valor similar ao encontrado para a amostra de céria da Figura 20 (6,5 nm).

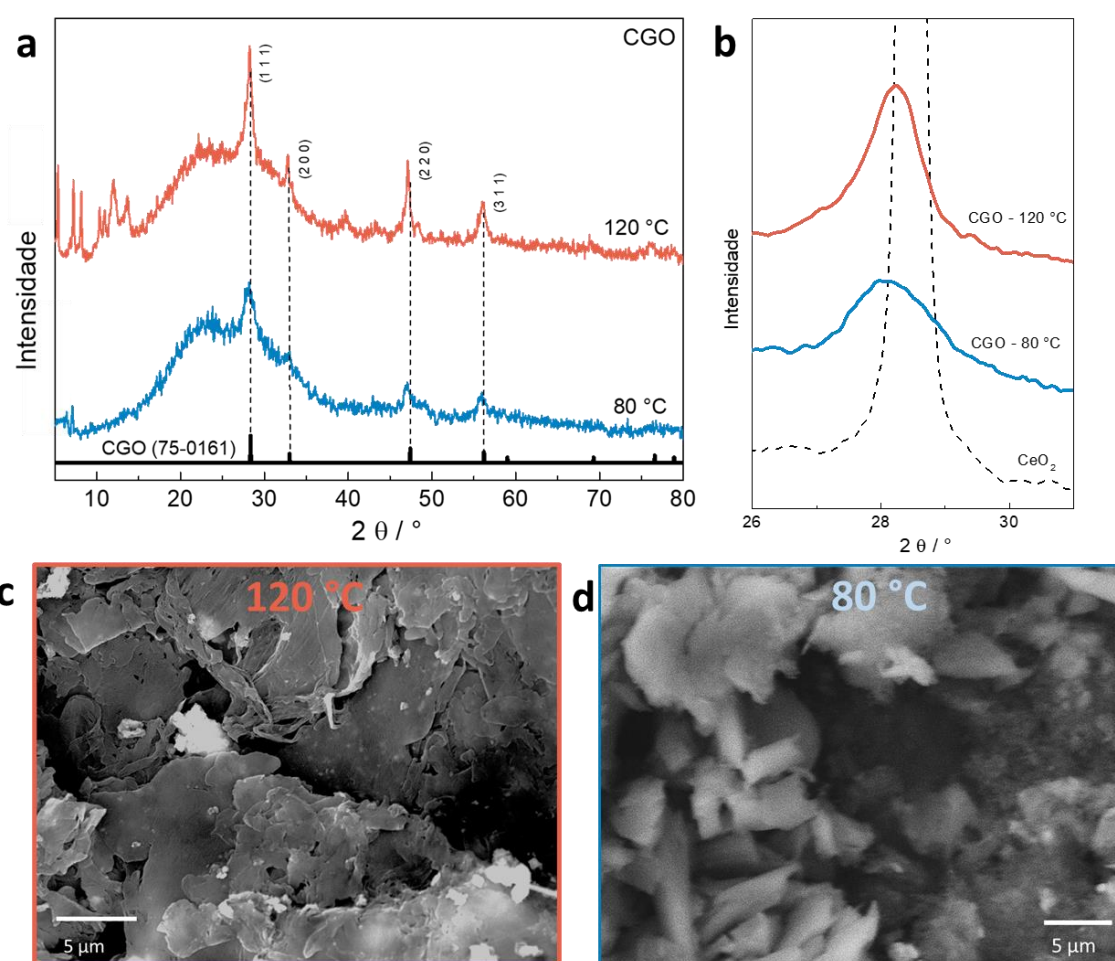


Figura 21. Difratoograma de raios X (a) das amostras de CGO sintetizadas em autoclave a 120 e 80 °C, com padrão de CGO e (b) comparação dos picos referentes ao plano (111) da fluorita para as amostras de CGO em relação à céria comercial, evidenciando o deslocamento para menores ângulos. (c e d) Imagens de MEV das amostras sintetizadas a 120 e 80 °C, respectivamente.

Pelas imagens de MEV apresentadas na Figura 21c e 21d, é possível observar uma tendência de formação de placas bidimensionais das amostras,

principalmente na amostra sintetizada em maior temperatura, na qual alguns picos de difração a ângulos $<10^\circ$ (2θ) são observados. Contudo, as estruturas analisadas exibem partículas aglomeradas e com distribuição de tamanho e forma heterogêneas. Por meio de microanálises de EDS realizadas em diferentes pontos das amostras, foi confirmada a presença de óxido de gadolínio, com valores de 11% mol de gadolínio na amostra sintetizada a 80 °C e 8% mol para a sintetizada a 120 °C. Os valores obtidos experimentalmente estão bastante próximos do valor nominal (10% mol Gd), considerando a incerteza da quantificação por esta técnica.

A introdução do dopante claramente alterou o processo de nucleação e crescimento dos cristais formados. Conforme discutido na seção 3.3.2, as etapas de nucleação e crescimento ocorrem simultaneamente. Ao favorecer a etapa de nucleação, o material obtido tende a apresentar uma estrutura mais homogênea, com menores tamanhos de partículas. Por outro lado, ao favorecer a etapa de crescimento, o controle morfológico é dificultado. Pelos resultados obtidos, pode-se inferir que a adição do gadolínio inibiu os processos de nucleação e favoreceu a etapa de crescimento, levando à formação de partículas maiores e sem morfologia definida. Dessa forma, o método de síntese hidrotermal com surfactante SDS, embora seja indicado para obtenção de céria lamelar, não foi eficiente para a produção de CGO lamelar com morfologia uniforme, controlável e reprodutível.

5.1.1.2. Síntese top-down em refluxo (STR)

A fim de estudar a influência do reator a síntese, com a utilização do surfactante SDS e do agente de nucleação HMTA, foi repetida em sistema de refluxo e agitação magnética a 80 °C por 10 h.

Alíquotas foram retiradas em intervalos de 1 h para acompanhar a evolução da síntese em função do tempo e avaliar o mecanismo de formação das estruturas de CGO. Foi possível observar visualmente as transformações durante a síntese. Durante as 3 primeiras horas a solução permaneceu incolor, com a formação de pequenos particulados brancos. Após 3 h, a solução passou a apresentar uma coloração azulada, com aspecto “leitoso”, característico de suspensões coloidais. Pelas fotografias das alíquotas (Figura 22a) é possível observar que a suspensão se torna mais turva em função do tempo, com a decantação de particulados brancos, até se estabilizar entre 8 – 10 h.

A Figura 22b apresenta os difratogramas de raios X das alíquotas retiradas em 2, 4, 6, 8 e 10 h de reação, bem como o padrão de DRX de uma amostra de CGO comercial (ficha cristalográfica JCPDS 75-0161) para comparação. Para a análise dessas alíquotas, o líquido retirado do balão foi diretamente gotejado no porta-amostra e seco a $\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ em estufa, sem nenhuma etapa de lavagem/centrifugação. Ampliações de diferentes regiões do difratograma são mostradas nas Figura 22c e 22d, pois a intensidade dos picos de estrutura lamelar em ângulos $< 25^\circ$ (2θ) dificulta a visualização dos picos relacionados à estrutura do tipo fluorita. Pela ampliação, fica evidente que a partir de 4 h de reação, a amostra exibe picos de difração atribuídos aos planos (111), (200), (220), (311), que corresponde à ficha cristalográfica do CGO (JCPDS 75-0161). A intensidade desses picos aumenta em função do tempo de reação, indicando um aumento da cristalinidade da fase. Da mesma forma, os picos relativos à estrutura lamelar têm aumento de intensidade com o aumento do tempo de reação, indicando maior grau de organização das lamelas produzidas, principalmente após 8 h de reação.

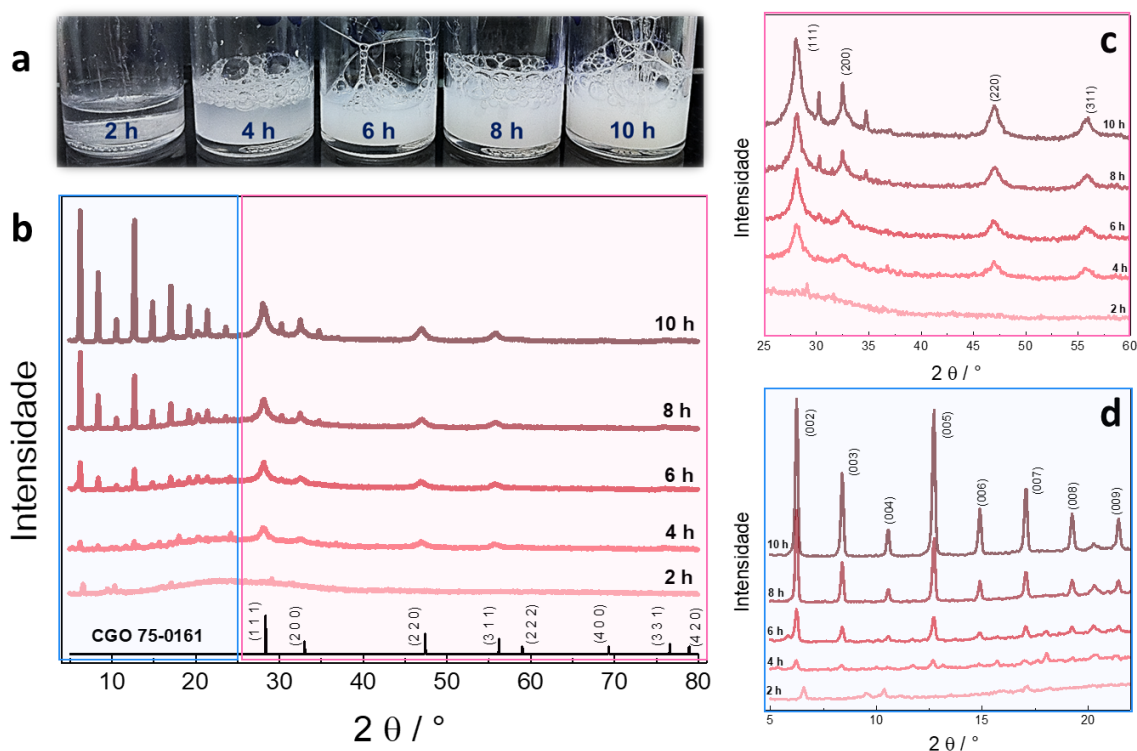


Figura 22. (a) Fotografias das alíquotas analisadas. (b) Difratogramas de raios X de alíquotas coletadas em função do tempo durante a síntese em refluxo do CGO. (c) Difratograma ampliado na região $25 - 60^\circ$ e (d) $5 - 25^\circ$.

Foi possível concluir através deste experimento que lamelas e partículas de forma irregular são produzidas simultaneamente a partir das primeiras horas de reação, já que são observados picos característicos da estrutura fluorita e picos característicos de estruturas lamelares em todas as alíquotas analisadas após 4 h de reação.

Para avaliar se existe diferença entre o material decantado e o material em suspensão, as alíquotas foram centrifugadas, originando duas amostras distintas: o sobrenadante coletado após a centrifugação (denominado “sobrenadante”), e o material decantado (denominado “precipitado”). A centrifugação foi executada a 3000 rpm por 10 min e o precipitado decantado foi lavado com água deionizada e seco em temperatura ambiente. Foi utilizada essa baixa velocidade de rotação para que apenas os particulados maiores fossem decantados, permitindo assim uma separação dos precipitados obtidos na síntese em função dos tamanhos de partícula apresentados.

A Figura 23a apresenta o difratograma da alíquota retirada após 6 h de reação em refluxo, e os difratogramas das amostras originadas após a sua centrifugação. Pela análise de DRX fica claro a diferença existente entre o material suspenso “sobrenadante” e o material decantado “precipitado”. Os picos correspondentes à estrutura lamelar ordenada são originados pelo material suspenso, enquanto apenas os picos correspondentes à estrutura fluorita estão presentes no material decantado. As imagens de MEV também evidenciam essa diferença na morfologia dos materiais, sendo o “precipitado” um aglomerado de partículas de morfologia com tendência planar, enquanto o “sobrenadante” apresenta morfologia 2D homogênea, com nanofolhas conectadas entre si formando uma estrutura 3D do tipo coral. A fotografia apresentada mostra que a suspensão obtida após a centrifugação tem aspecto translúcido com brilho azul amarelado, característica bastante comum para suspensões coloidais. Já o pó decantado apresenta coloração branco/amarelado característica de céria nanométrica.

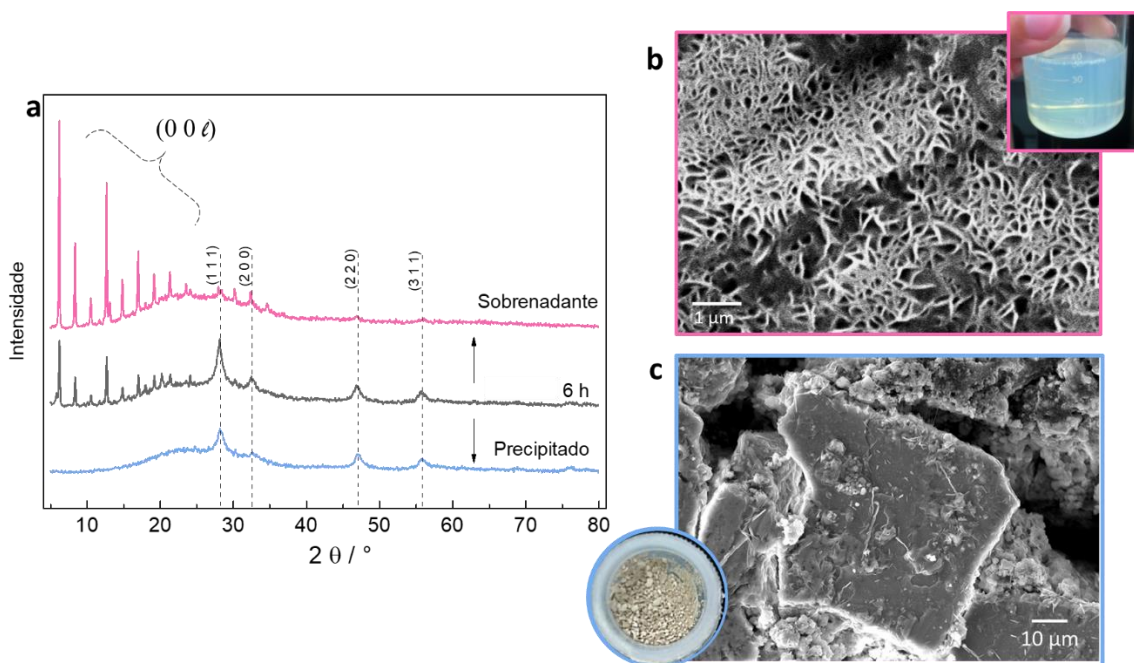


Figura 23. (a) Difratomogramas de raios X da alíquota retirada após 6 h de refluxo e seca à temperatura ambiente, do precipitado (material decantado após centrifugação da alíquota retirada após 6 h), do sobrenadante (material suspenso após centrifugação e seco à temperatura ambiente). Imagens de MEV das amostras sobrenadante (b) e precipitado (c) com respectivas fotografias.

Sendo assim, as alíquotas retiradas no tempo 2, 4 e 10 h foram centrifugadas, para avaliar a morfologia dos materiais em função do tempo. As Figura 24 e Figura 25 apresentam as imagens de MEV dos sobrenadantes e dos precipitados decantados, respectivamente. As imagens da Figura 24 revelam que as estruturas lamelares 2D são formadas nas primeiras horas de reação, contudo inicialmente estão aglomeradas. Após 6 h as lamelas têm tamanhos menores e se organizam em estruturas do tipo coral, contudo ainda aparentemente compactas e aglomeradas. Após 10 h de reação é possível observar que os corais 3D formados são compostos por nanofolhas 2D e tendem a se aglomerar em conjuntos esféricos.

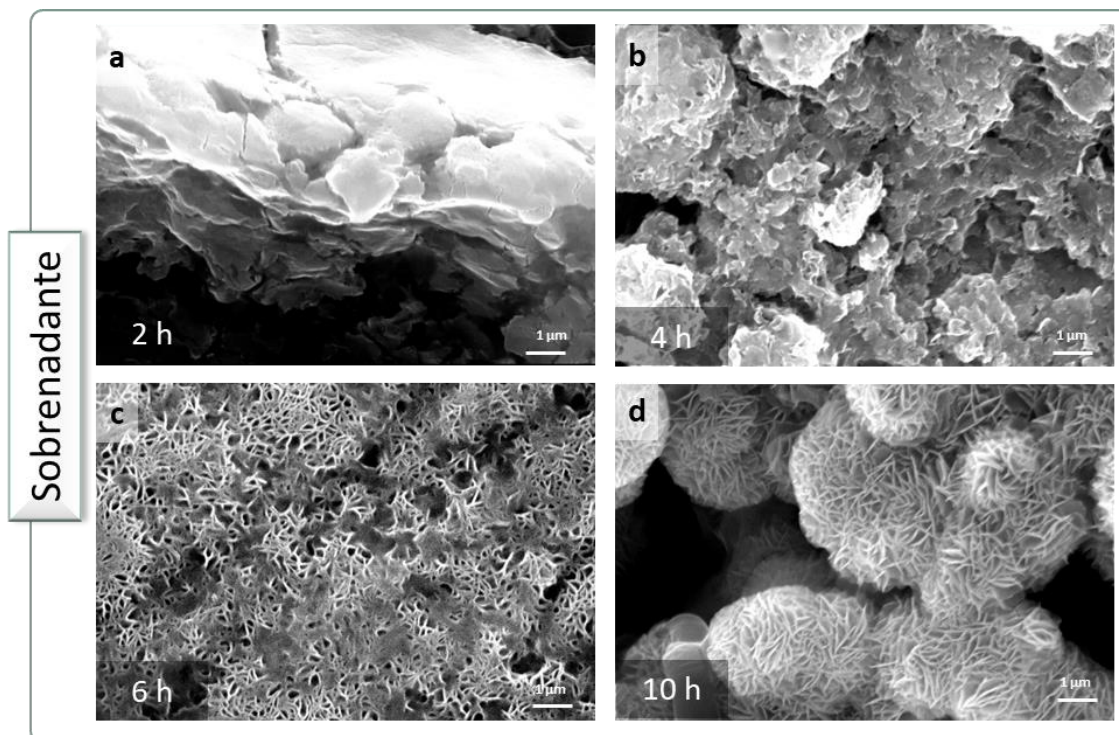


Figura 24. Imagens de MEV dos sobrenadantes centrifugados das alíquotas retiradas em função do tempo de síntese de CGO em refluxo a 80 °C.

Por outro lado, o material decantado (Figura 25) parece ser composto por partículas com geometria planar do tipo folhas no início do experimento, e ao final de 10 h as partículas são irregulares e esféricas.

A síntese utilizando refluxo foi conduzida com agitação magnética durante todo o experimento. Essa agitação pode ter propiciado uma esfoliação inicial do material sintetizado, sem a necessidade de agentes químicos externos. A esfoliação é caracterizada por um aumento na distância entre as lamelas, que pode ser observado pela posição dos picos nos difratogramas de raios X. A distância interlamelar pode ser calculada pela equação de Bragg, utilizando o pico de maior intensidade. Pela ampliação mostrada na Figura 22d pode ser observado que os picos referentes ao plano (002) sofrem um deslocamento para ângulos menores, notadamente entre 2 e 4 h de reação. As distâncias interlamelares calculadas para as alíquotas retiradas em função do tempo foram de 1,34 nm para alíquota 2 h, 1,40 nm para 4 h e ~ 1,42 nm para todas as demais alíquotas, sugerindo que as próprias condições de síntese em refluxo iniciam o processo de esfoliação do material.

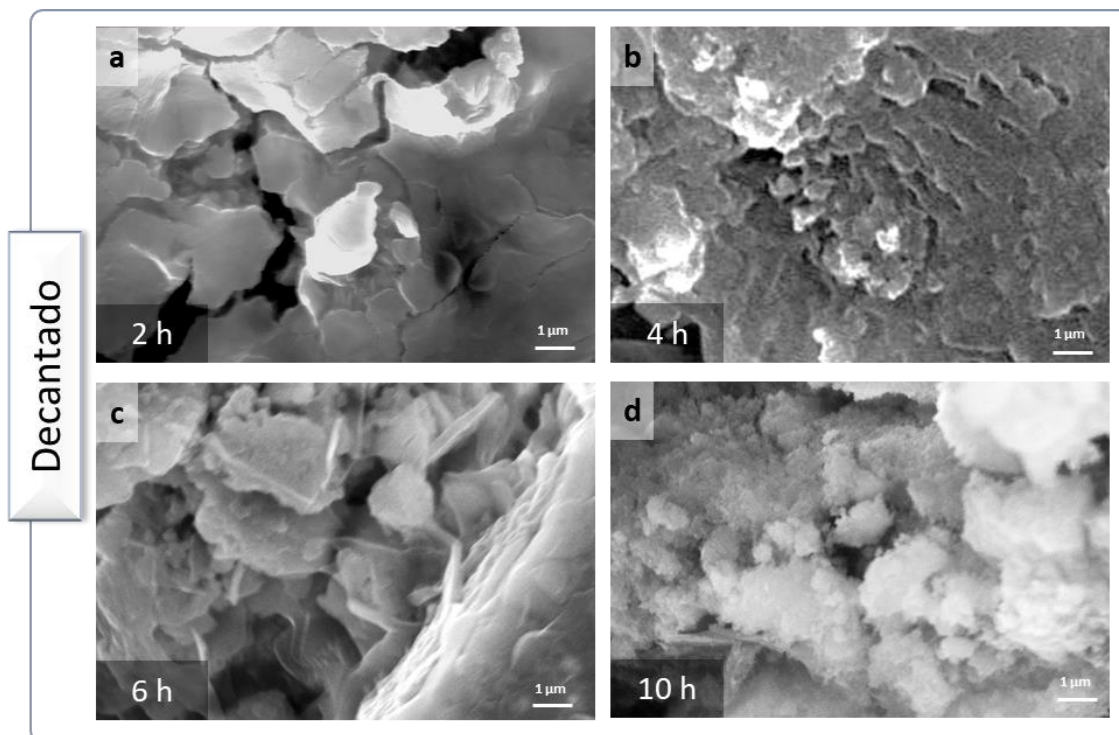


Figura 25. Imagens de MEV dos decantados centrifugados das alíquotas retiradas em função do tempo de síntese de CGO em refluxo a 80 °C.

Conforme discutido na revisão bibliográfica (Figura 9 e Figura 10) os compostos lamelares de CGO produzidos nesta síntese são constituídos por lamelas de CGO intercaladas com o surfactante SDS. Em suspensões aquosas, a elevada quantidade de espécies aniônicas provenientes do surfactante e a água utilizada como solvente resultam em fortes interações eletrostáticas entre as lamelas, resultando em um empilhamento lamelar bastante compacto. Para promover o processo de esfoliação o uso de solventes como metanol, etanol e butanol são indicados, pois a substituição de moléculas de água por moléculas de álcool enfraquece as forças de ligação entre as lamelas (ligações de hidrogênio), facilitando o processo de esfoliação promovido pela agitação [100]. Sendo assim, a suspensão de CGO lamelar (sobrenadante) obtida por síntese em refluxo por 10 h a 80 °C foi tratada com butanol por 24 h, mantendo a temperatura de 80 °C, e os resultados obtidos são apresentados na Figura 26.

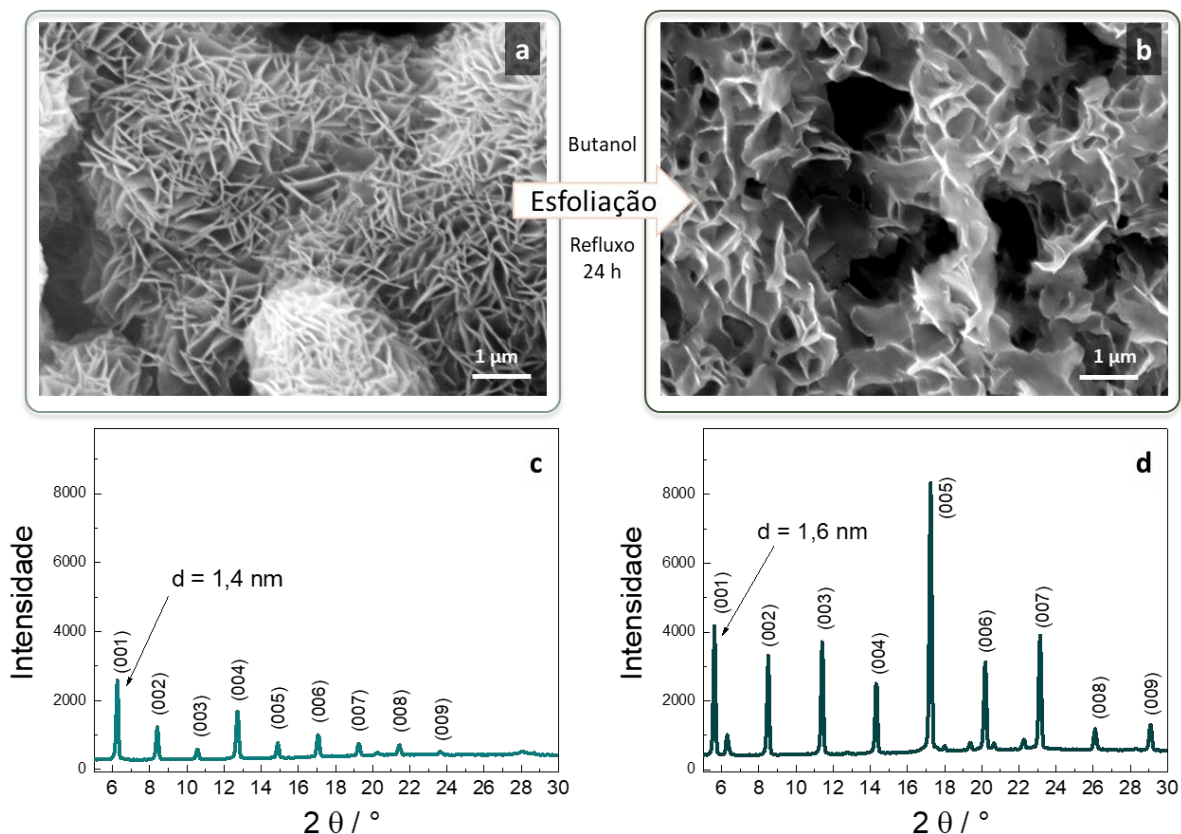


Figura 26. Estudo de esfoliação da amostra sintetizada em refluxo a 80 °C utilizando butanol. (a) e (b) Imagens de MEV das partículas de CGO antes e após esfoliação com butanol, respectivamente, e os correspondentes difratogramas de raios X (c) e (d)

Pela análise combinada das imagens de MEV apresentadas na Figura 26a e 26b e dos difratogramas de raios X das Figura 26c e 26d fica claro que o processo de esfoliação em butanol promoveu modificação na distribuição das nanofolhas, de um estado aglomerado em estruturas do tipo coral para nanofolhas mais dispersas, com maior espaçamento entre elas. Os valores de espaçamento lamelar obtidos pelos difratogramas de raios X para as amostras antes e após a esfoliação é, respectivamente, 1,4 nm e 1,6 nm. Embora o teste de esfoliação realizado tenha promovido certo grau de esfoliação, os picos de difração ordenados e regularmente espaçados indicam que a estrutura ainda é majoritariamente formada por lamelas intercaladas com o surfactante utilizado, sendo necessário prosseguir o tratamento em refluxo com butanol para obter monocamadas de nanofolhas.

Um novo teste de síntese em refluxo foi conduzido a 120 °C durante 6 h mantendo-se todos os outros parâmetros de síntese fixos, a fim de avaliar se o aumento da temperatura favoreceria a produção de material lamelar, como

observado para as amostras sintetizadas em autoclave (Figura 21). Porém essa síntese resultou em uma maior quantidade de material precipitado em relação à síntese conduzida a 80 °C, mesmo em menor tempo de reação. Esse precipitado também apresentou morfologia irregular e difratograma correspondente à estrutura do tipo fluorita, enquanto o seu respectivo sobrenadante exibe picos de estrutura lamelar. Portanto, ao contrário do esperado, o aumento da temperatura favoreceu a etapa de crescimento dos nanocristais e posterior aglomeração em morfologias aleatórias.

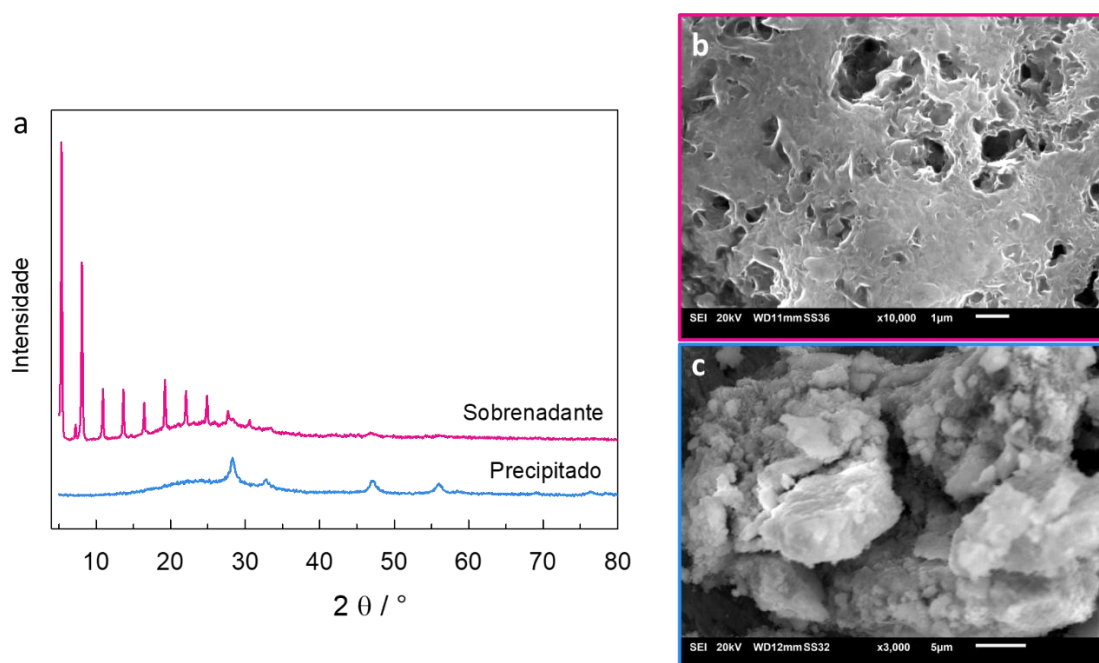


Figura 27. (a) Difratogramas de raios X da amostra produzida em refluxo a 120 °C por 6 h, centrifugada, separada em sobrenadante e precipitado, ambos secos à temperatura ambiente. Imagens de MEV das amostras sobrenadante (b) e precipitado (c).

Para confirmar que a estrutura lamelar ocorre pela ação do surfactante SDS, a síntese em refluxo foi repetida, utilizando apenas o agente de nucleação HMTA, que também atua como um agente de hidrólise lenta. O refluxo foi conduzido por 6 h a 80 °C, com agitação constante. Nesta síntese, não foi observada uma significativa transformação da suspensão de transparente/incolor para translúcida/leitosa, como ocorreu na síntese utilizando SDS. A Figura 28a mostra o difratograma de raios X da amostra produzida sem SDS, e para comparação o difratograma da amostra do precipitado já apresentado na Figura 23, bem como o difratograma de uma amostra de CGO comercial (Praxair). As duas amostras

apresentam os picos relacionados à estrutura fluorita, sem a presença de nenhum outro pico de intermediários de reação ou referentes aos reagentes utilizados, indicando que as sínteses foram efetivas em produzir soluções sólidas de CGO, sendo um material cristalino mesmo na baixa temperatura utilizada nas sínteses. O CGO sintetizado sem SDS apresentou tamanho médio de cristalito de 6,6 nm; o CGO com SDS apresentou tamanho de 7,5 nm; e o CGO comercial, de 39,6 nm.

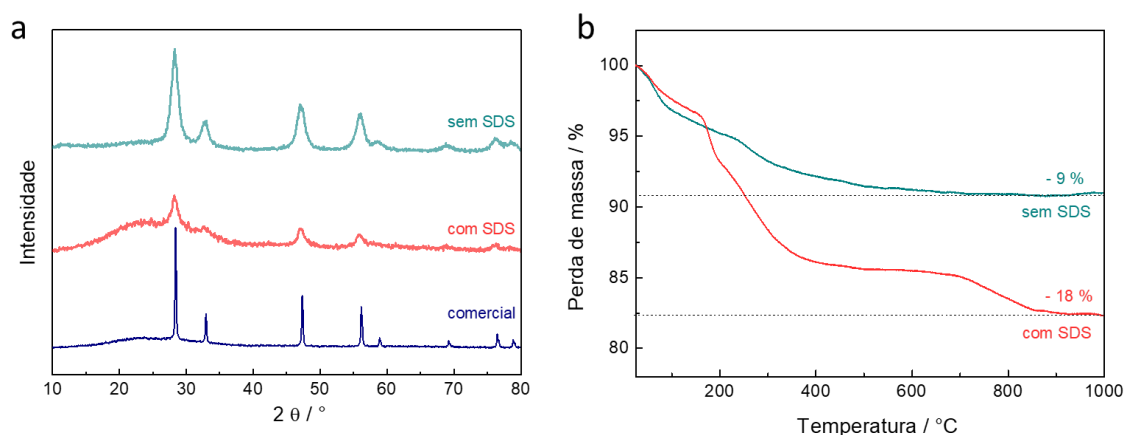


Figura 28. (a) Difractogramas de raios X das amostras de CGO produzidas via refluxo a $80\text{ }^\circ\text{C}$, com e sem o surfactante SDS. (b) Análise termogravimétrica das amostras CGO refluxo com e sem SDS.

Análises termogravimétricas (TGA) foram conduzidas na faixa entre a temperatura ambiente e $1000\text{ }^\circ\text{C}$ para as amostras de CGO sintetizadas em refluxo com e sem SDS (Figura 28b). As curvas de TGA apresentadas revelam que a amostra sintetizada somente com HMTA tem perda de massa total de $\sim 9\%$, enquanto a amostra sintetizada com HMTA e SDS apresentou perda de $\sim 18\%$. A primeira perda de massa, que ocorre até $170\text{ }^\circ\text{C}$, está relacionada com a remoção de água fisicamente adsorvida e é similar para as duas amostras ($\sim 4\%$). Entre 170 e $200\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre uma perda de massa acentuada para a amostra com SDS (3%) que não é observada para a amostra sem SDS, atribuída à perda de água adsorvida nas galerias das estruturas lamelares. A perda de massa entre 250 e $300\text{ }^\circ\text{C}$ é significativamente maior para a amostra com SDS, o que é esperado pois nessa amostra ocorre tanto a degradação da cadeia alquílica do SDS quanto a decomposição térmica do HMTA. A partir de $600\text{ }^\circ\text{C}$ a amostra sem SDS torna-se termicamente estável, já a amostra com SDS apresenta um terceiro evento térmico entre 700 e $800\text{ }^\circ\text{C}$. Como o DRX não apresenta picos relativos à intermediários de

reação (como sulfato de cério), essa perda de massa pode ser atribuída à decomposição do grupo sulfato (DS^-) do interior das galerias entre as lamelas de CGO.

As imagens de MEV da Figura 29a e 29b mostram que a amostra de CGO sintetizada em refluxo sem adição de SDS apresenta partículas aglomeradas, e a tendência à geometria planar observada para as amostras sintetizadas com SDS (Figura 25) não foi observada. A imagem de MET da Figura 29c confirma a natureza nanométrica das partículas, com tamanhos ≤ 10 nm e elevado grau de aglomeração. A micrografia de alta resolução (HRTEM) apresentada na Figura 29d indica uma organização de átomos bem definida, que pode ser associada à estrutura do tipo fluorita, conforme sugerido pelo padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) mostrado na Figura 29e.

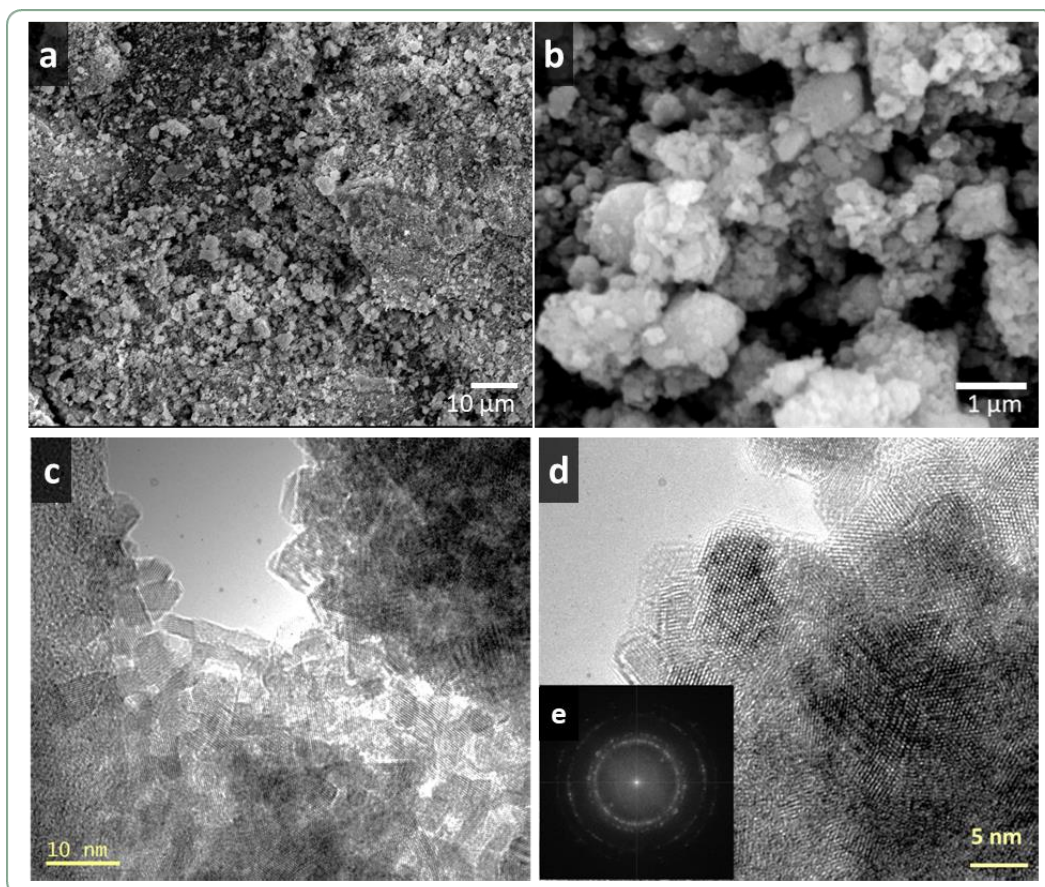


Figura 29. Imagens de MEV (a e b) e MET (c e d) da amostra de CGO sintetizadas em refluxo sem adição do SDS.

Vale ressaltar que embora as partículas de morfologia irregular não sejam o foco do presente trabalho de doutorado, elas apresentam características muito

interessantes. Através de uma síntese simples, utilizando solvente ambientalmente amigável (água) e baixa temperatura, foi possível obter CGO cristalino sem a necessidade dos tratamentos térmicos geralmente requeridos em sínteses de fluoritas (com temperaturas > 500 °C), apresentando tamanho de partícula de ~ 7 nm e teor de dopante próximo ao valor nominal. Sendo assim, essa rota de produção de nanopartículas de CGO foi posteriormente estudada em nosso grupo de pesquisa e mais detalhes podem ser encontrados nas referências [101, 102].

As sínteses em refluxo foram realizadas sob agitação magnética constante, contudo a energia mecânica adicionada ao sistema pode causar a ruptura das estruturas 2D e conseqüente aglomeração em partículas 3D irregulares. Como os métodos *top-down* de fabricação de nanoestruturas 2D envolvem a produção das estruturas lamelares e processos de esfoliação, a agitação mecânica pode afetar a forma do material obtido. Sendo assim, para estudar o efeito da agitação, foram realizadas sínteses em sistemas abertos e estáticos, descritas a seguir.

5.1.1.3. Síntese *top-down* em béquer (STB)

Os resultados iniciais evidenciaram a influência de diversos parâmetros de síntese na forma das nanopartículas obtidas. Portanto, estudos utilizando as mesmas soluções de partida foram realizados variando-se parâmetros como tempo e temperatura, para se estabelecer o procedimento mais eficaz para a produção de CGO 2D. Sínteses de CGO em sistemas estáticos, usando frascos fechados, foram estudadas em função do tempo em três temperaturas, 10, 30 e 40 °C.

Alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo regulares ao longo das reações. A Figura 30 apresenta os difratogramas de raios X obtidos da suspensão, sem etapa de centrifugação/lavagem. As suspensões foram gotejadas sobre o porta-amostra e secas em estufa a ~ 40 °C. Os resultados de DRX mostram picos relacionados à estrutura lamelar nas amostras preparadas nas três temperaturas estudadas. Como evidenciado nas ampliações dos difratogramas, esses picos aumentam de intensidade com o tempo de reação, indicando que a estrutura vai ficando cada vez mais organizada. Porém, ao aumentar a temperatura da reação para 40 °C os picos indicativos das lamelas são menos intensos e os picos relacionados à estrutura do tipo fluorita da CGO são mais evidentes.

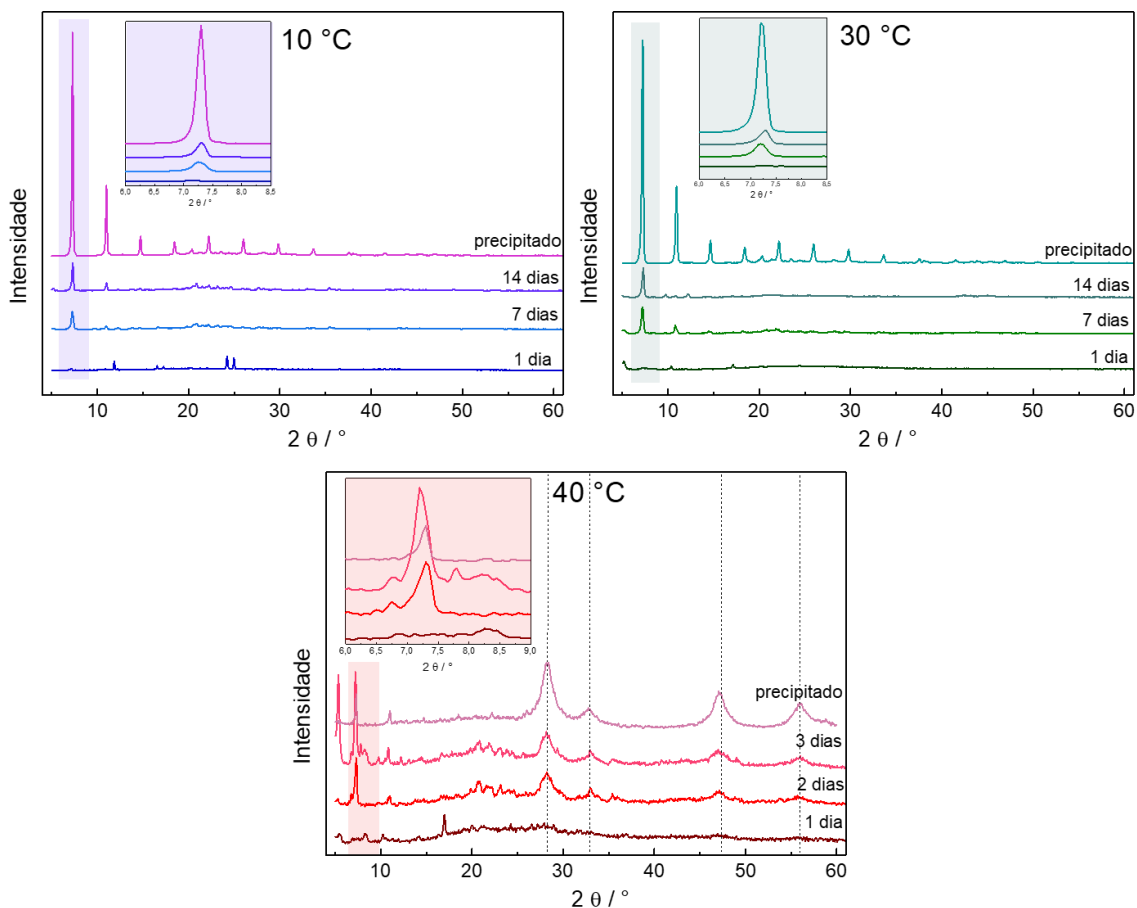


Figura 30. Difrátogramas de raios X das amostras de CGO sintetizadas em béquer, em função do tempo e temperatura de reação.

Para melhor avaliar os produtos formados, ao final do tempo de síntese determinado, as amostras foram centrifugadas e os materiais decantados foram lavados com água deionizada e secos em estufa a vácuo à temperatura ambiente. A Figura 31 mostra os difratogramas das amostras lavadas, comparando as três diferentes temperaturas utilizadas. Para uma melhor análise da estrutura cristalográfica dos materiais sintetizados, essas análises de DRX foram realizadas com uma varredura iniciando em ângulos menores, a partir de 1° . Para melhor visualização, o difratograma apresentado na Figura 31a foi dividido em duas faixas de 2θ , uma para observar os picos entre 1 e 20°) mostrada na Figura 31b, e outra para faixa angular entre 25 a 60° na Figura 31c. Os picos associados à estrutura lamelar estão indexados na Figura 31b, onde também é mostrada uma ampliação da região do pico (001) para comparação das intensidades apresentadas pelos materiais sintetizados em diferentes temperaturas.

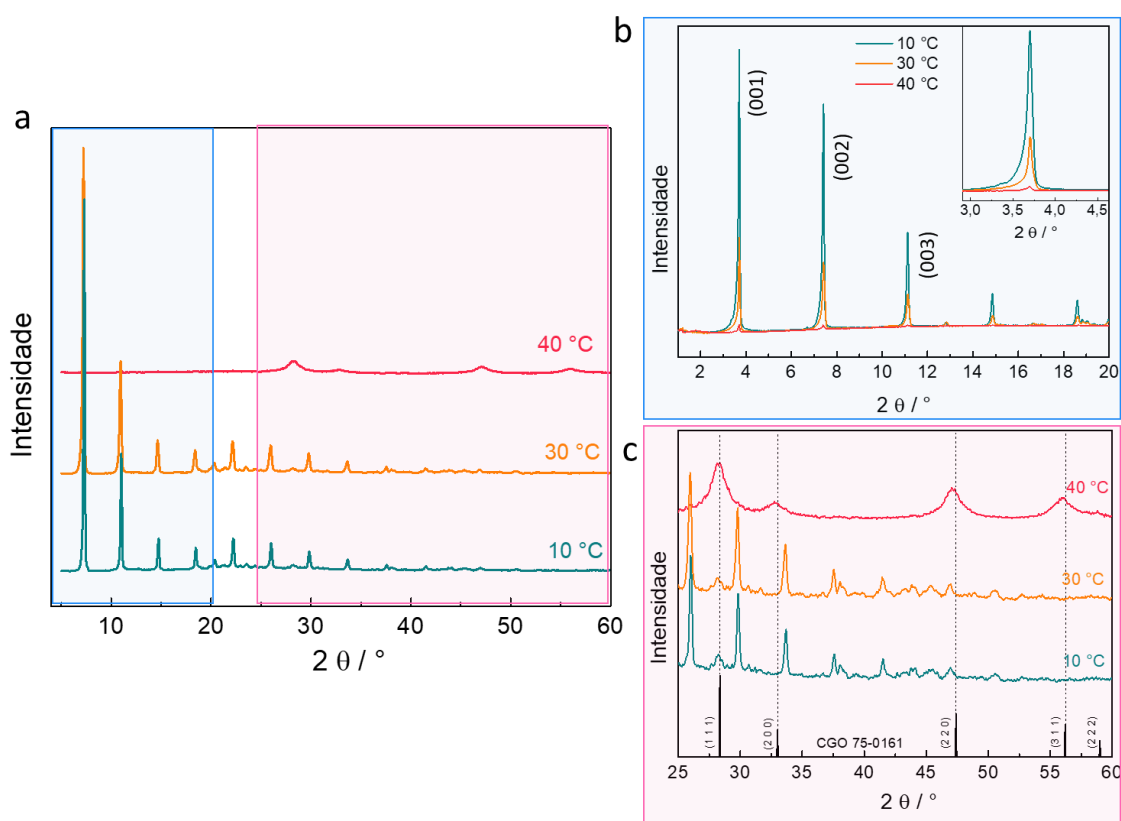


Figura 31. Difratogramas de raios X das amostras de CGO sintetizadas em béquer em diferentes temperaturas após centrifugação, sendo (a) os difratogramas completos, (b) região 2θ entre 1° e 20° e (c) região 2θ entre 25° e 60° .

A temperatura de síntese tem influência direta na estrutura do material. Amostras preparadas a 40°C , exibem coexistência das estruturas lamelar e fluorita, o que pode ser melhor observado nas Figura 31b e 31c. Já para as temperaturas 30 e 10°C , os picos de estrutura lamelar são predominantes. Na faixa angular mostrada na Figura 31c os picos relativos à estrutura do tipo fluorita podem ser melhor visualizados e comparados com a referência de CGO (microficha JPDS 75-0161). Claramente a amostra sintetizada em maior temperatura apresenta os picos de difração da fase fluorita da CGO melhor definidos e mais intensos que as demais amostras, porém ainda bastante alargados, como é característico em nanomateriais. O tamanho de cristalito calculado para essa amostra é de 6 nm.

Nas faixas angulares mostradas na Figura 31b é possível notar a diferença de intensidade dos picos para as três amostras produzidas. A intensidade dos picos aumenta com a diminuição da temperatura utilizada na síntese, o que pode indicar que a menor temperatura favorece a etapa de nucleação do CGO fluorita entre

lamelas do surfactante SDS, promovendo um maior alcance de ordenamento lamelar, já que os picos (00 l) equidistantes sugerem uma estrutura lamelar bem desenvolvida e regular. Contrariamente, em maiores temperaturas (> 40 °C) a etapa de crescimento dos cristais é favorecida, levando a formação de aglomerados de morfologia aleatória. Utilizando o pico (001) é possível calcular o espaçamento basal (distância interlamelar) através da equação de Bragg. Para as três temperaturas, o espaçamento basal calculado é de 2,39 nm. Este espaçamento é devido a intercalação dos ânions dodecil sulfato (DS⁻) e é independente da temperatura de reação. Considerando que o espaçamento entre duas lamelas de CGO é composto por dois ânions DS⁻, o espaçamento interlamelar esperado é de aproximadamente 3 nm, visto que o ânion DS⁻ apresenta 1,5 nm de comprimento quando totalmente linear [103]. Como as análises de DRX são realizadas com o material seco, a diminuição desse espaçamento para 2,4 nm pode ter ocorrido pelo processo de lavagem e secagem, que pode danificar e comprimir as lamelas.

A Figura 32 apresenta imagens de MEV das amostras de CGO sintetizadas a 30 e 10 °C, em diferentes magnificações. Observa-se que as amostras apresentam morfologias semelhantes, caracterizadas por um conjunto de folhas sobrepostas de maneira irregular, formando estruturas fibrosas. A Figura 32e apresenta o mapeamento químico elementar por EDS, onde pode ser visto que o dopante gadolínio foi introduzido na estrutura fluorita da céria, com distribuição uniforme.

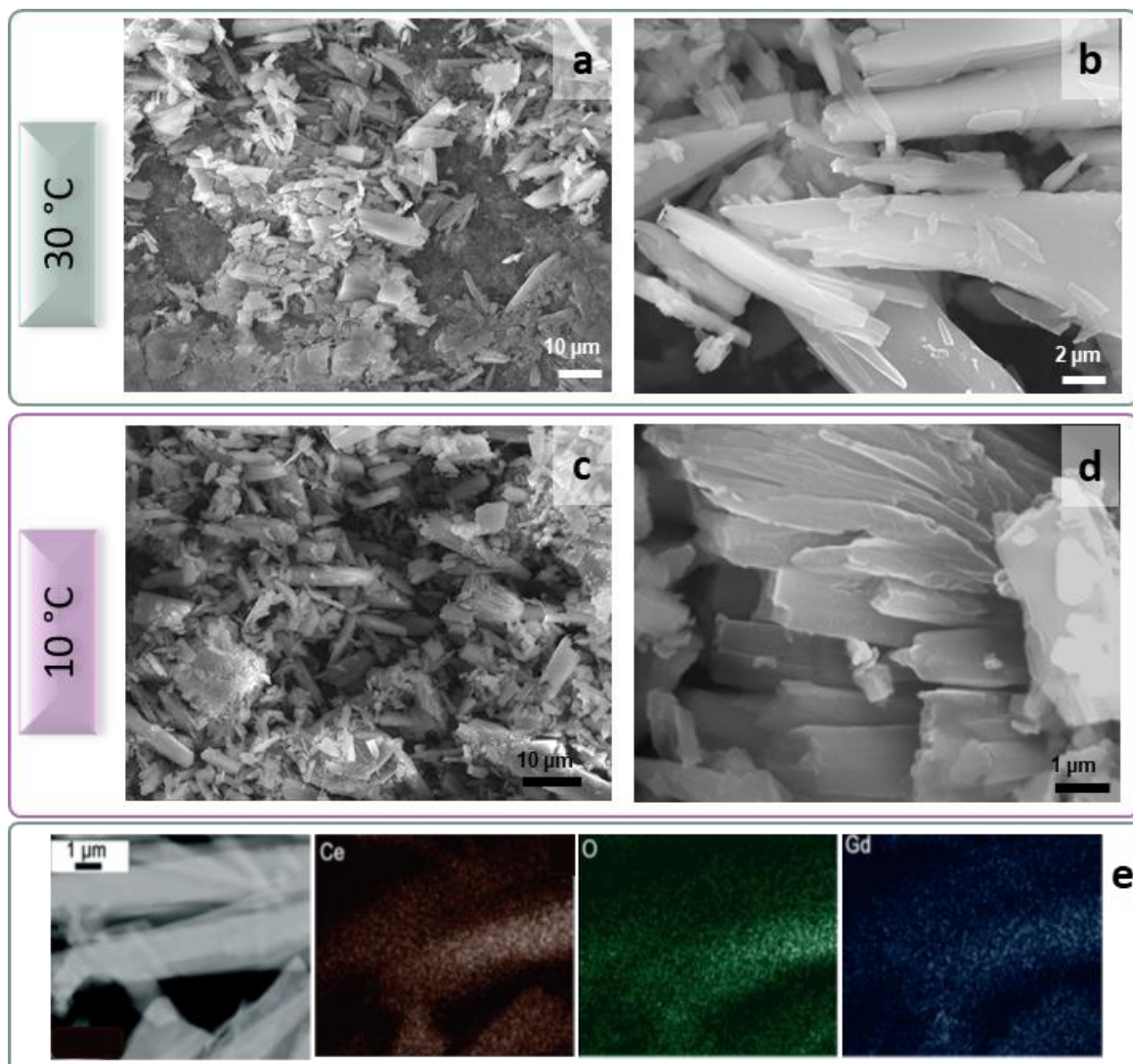


Figura 32. Imagens de MEV com diferentes ampliações das amostras de CGO sintetizadas em béquer a 30 °C (a, b) e 10 °C (c, d). Análise elemental por EDS da amostra sintetizada a 30 °C (e), para cério (Ce), oxigênio (O) e gadolínio (Gd).

A morfologia das amostras foi posteriormente avaliada por MET (Figura 33). A estrutura lamelar 2D fica evidente para as duas temperaturas testadas, com lamelas dispostas de maneira muito ordenada e regular, conforme pode ser observado nas ampliações da Figura 33c e 33f. As lamelas claras são referentes ao CGO, e as escuras referentes ao SDS intercalado.

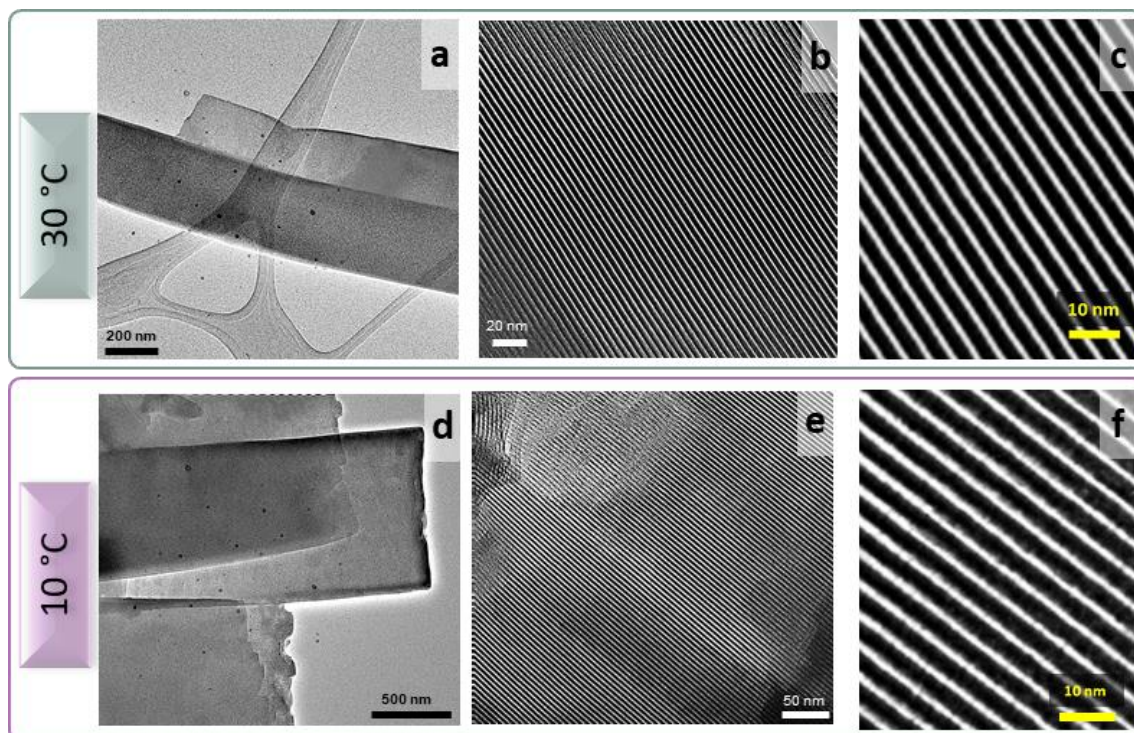


Figura 33. Imagens de MET com diferentes magnificações das amostras de CGO sintetizadas em béquer a 30 °C (a, b, c) e 10 °C (d, e, f).

Para entender melhor a disposição dessas lamelas, a Figura 34 apresenta uma ampliação da imagem de MET da amostra sintetizada a 30 °C (Figura 33c), onde se pode avaliar a distância entre camadas de CGO, e o espaçamento interlamelar, ocupado pelos íons DS^- . Utilizando o software *ImageJ* as distâncias entre as lamelas de CGO foram medidas, sendo bastante aproximadas para as duas temperaturas de síntese. Lamelas de CGO de $\sim 1,5$ nm (equivalente a espessura de aproximadamente 3 células unitárias) estão separadas a uma distância de $\sim 2,8$ nm. Essa distância interlamelar corresponde a dois ânions DS^- e está em acordo com o valor teórico esperado (3 nm) [103].

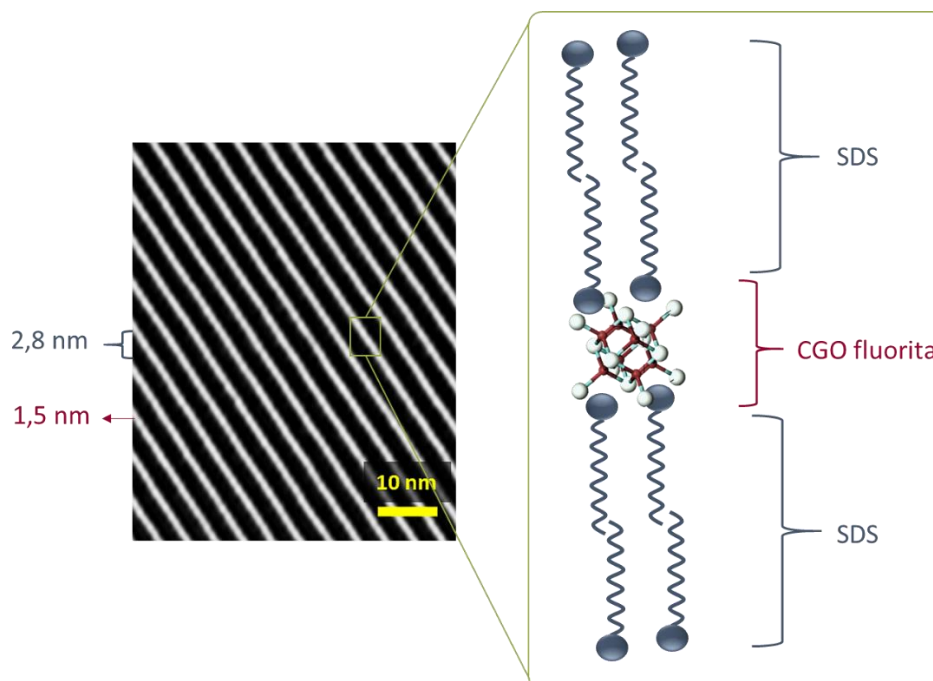


Figura 34. Imagem de MET da amostra sintetizada em béquer a 30 °C e respectivo esquema da estrutura lamelar produzida, onde cada lamela de CGO está intercalada com dois ânions do surfactante SDS.

Os resultados de DRX e de microscopia eletrônica revelaram claramente a dependência da morfologia das nanoestruturas de céria com a temperatura de reação. O efeito da temperatura pode ser associado com a energia térmica do sistema. Em baixas temperaturas, a energia térmica do sistema permite que os materiais se arranjam atomicamente como nanofolhas 2D. Em temperaturas mais altas, o sistema CGO não consegue reter a morfologia planar, pois a energia térmica é muito grande, ocorrendo então o favorecimento da etapa de crescimento, que leva a agregação dos núcleos e a formação de nanopartículas 3D. Essa transição de nanofolhas para nanopartículas ocorre em torno de 40 °C, temperatura na qual ambas as morfologias são observadas. Contudo, independente da temperatura de síntese utilizada, todos os materiais apresentaram o arranjo atômico da estrutura tipo fluorita.

A esfoliação líquida dos materiais lamelares sintetizados foi estudada, como mostrado na Figura 35. A escolha do solvente é um fator crucial na delaminação do material, pois a tensão superficial do solvente precisa combinar com a energia associada à estrutura lamelar. A amostra sintetizada em béquer a 30 °C foi

sonicada em diferentes sistemas água/etanol, variando a proporção de etanol de 0 a 100% vol.

As fotografias (Figura 35a e 35b) mostram as amostras após o tratamento ultrassônico de 6 h, sendo que na Figura 35b um feixe de laser foi incidido nas amostras para observar a presença do efeito Tyndall (espalhamento da luz provocado por partículas coloidais, cujas dimensões são entre 1 e 1000 nm). O efeito Tyndall é utilizado como um indicativo de suspensões de nanofolhas bem dispersas [104], e foi observado em todos os sistemas a partir de 10% vol. de etanol. Contudo, as amostras com percentual de etanol inferior a 25, apresentaram também material decantado após o tratamento de esfoliação no tempo testado, enquanto as amostras entre 50 e 100% vol. de etanol se apresentam como suspensões visualmente homogêneas e estáveis.

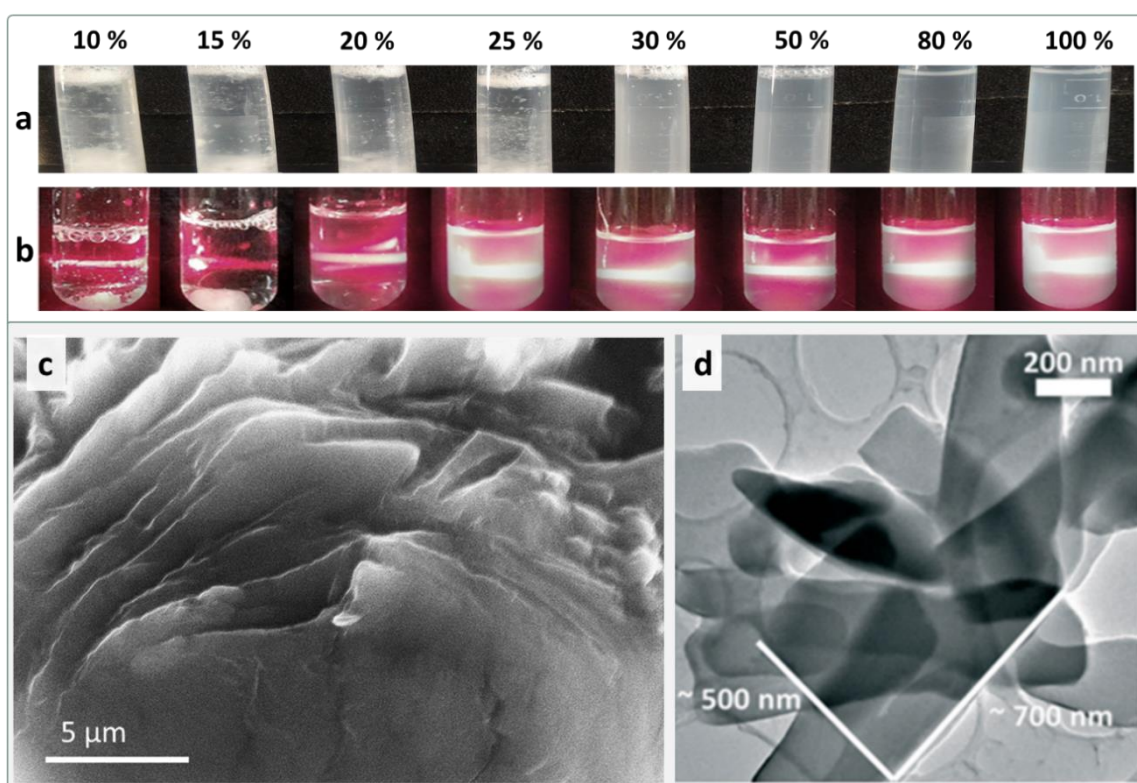


Figura 35. Fotografias das suspensões obtidas após testes de esfoliação com diferentes concentrações (% vol.) de etanol, evidenciando o efeito Tyndall pela incidência de feixe de laser (b). Imagens de MEV (c) e de MET (d) da amostra de CGO sintetizada em sistema béquer a 10 °C, após esfoliação em solução 25% vol. de etanol.

A Figura 35c e 35d mostra as imagens de MEV e MET da amostra esfoliada em ultrassom e sistema aquoso com 25% de etanol. Estruturas lamelares caracterizadas pela dimensão lateral de centenas de nanômetros são observadas. Dessa forma pode-se inferir que a estrutura formada é um conjunto de nanofolhas empilhadas, não sendo observadas monocamadas (nanofolhas) dispersas de CGO.

O processo de esfoliação líquida de materiais lamelares ainda é um desafio, pois muitos fatores precisam ser controlados para assegurar a delaminação das folhas e sua estabilidade, evitando a reorganização do material em estruturas 3D ou a sua sedimentação. Além disso, as nanofolhas obtidas por esse método geralmente apresentam uma larga distribuição de tamanhos, o que torna difícil o controle da qualidade desses materiais, como foi observado nos estudos descritos nessa seção. Dessa maneira, o presente estudo avançou para obter materiais 2D à base de céria em uma única etapa, através do método *bottom-up*, sem a necessidade do procedimento de esfoliação.

5.1.2. Síntese *bottom-up* (SB)

As sínteses *bottom-up* (SB) seguiram duas rotas principais: em autoclave (SBA) e em béquer (SBB).

5.1.2.1. Síntese *bottom-up* em autoclave (SBA)

O estudo das sínteses *bottom-up* de nanofolhas 2D foi iniciado durante estágio no exterior, no grupo de pesquisa do Dr. Ziqi Sun. O grupo desenvolveu um método de síntese de óxidos metálicos por automontagem que é capaz de desenvolver estruturas ultrafinas racionalmente empregando micelas lamelares [98]. A estratégia é utilizar a síntese por automontagem com um surfactante polimérico para formar micelas lamelares inversas de P123 juntamente com o etilenoglicol (EG), numa solução de água e etanol. Os *clusters* inorgânicos hidratados são confinados dentro das micelas invertidas, levando a formação de estruturas lamelares do precursor do óxido metálico de interesse, que são posteriormente convertidas a nanofolhas durante o processo de calcinação (conforme esquema apresentado na Figura 5b). O EG atua nessa síntese como co-surfactante e co-solvente, sendo crucial estabelecer a correta proporção entre EG e H₂O para estabilizar a fase lamelar e assim controlar a espessura e

homogeneidade das estruturas 2D [105]. O tratamento solvotérmico é então utilizado para melhorar a organização, condensação e cristalização do material. Portanto, parâmetros de síntese como concentrações dos reagentes, tempo de envelhecimento do sistema previamente ao tratamento térmico e temperatura do meio reacional são decisivos na morfologia final.

Testes iniciais para estabelecer a temperatura de síntese da céria pelo método solvotermal foram realizados nas temperaturas $T = 170, 120, 100$ e $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Todas as sínteses desta série foram envelhecidas por 24 h à temperatura ambiente antes do tratamento em autoclave e tiveram a razão água/EG (vol) de 0,08, seguindo os protocolos de síntese estabelecidos em estudos anteriores [105].

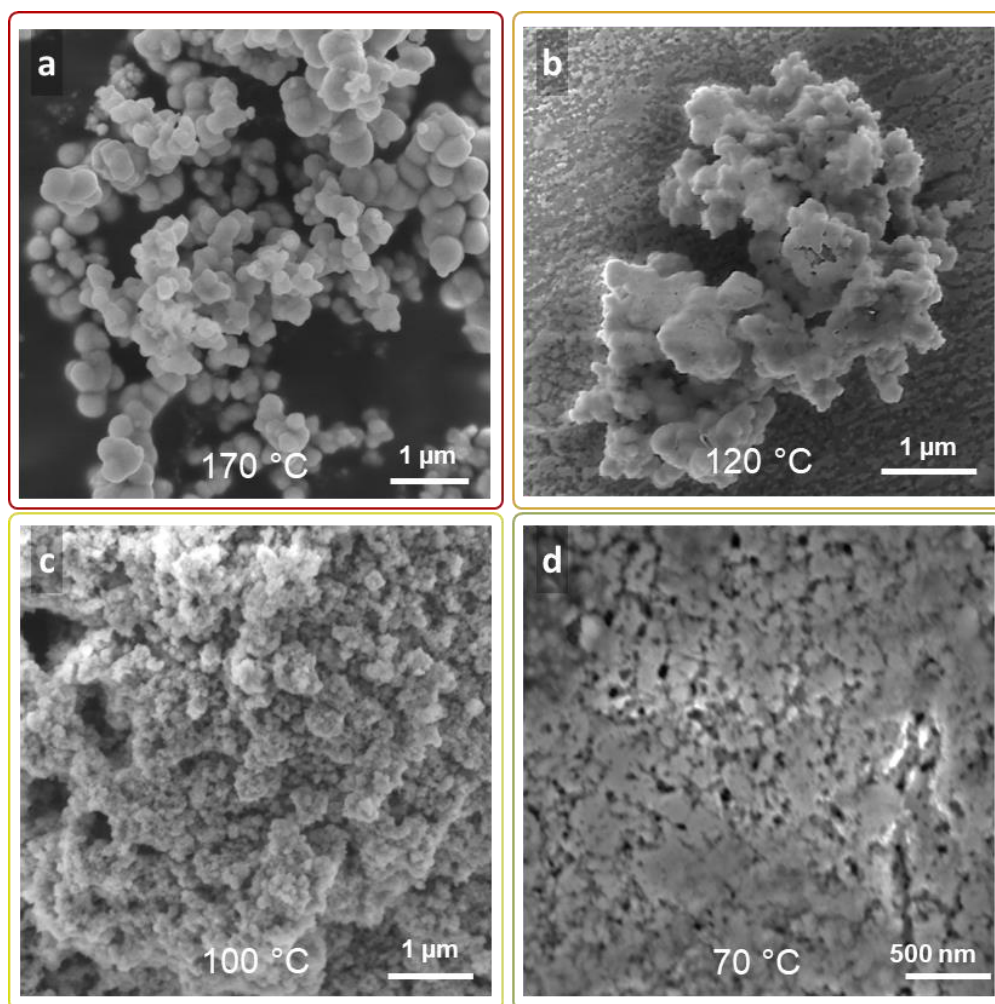


Figura 36. Efeito da temperatura na síntese *bottom-up* em autoclave para amostras de céria com a utilização do surfactante P123 e EG em diferentes temperaturas: (a) $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (d) $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Com o aumento da temperatura de 70 para 170 °C a amostra apresenta maiores tamanhos de partículas, com melhor definição das estruturas. Sínteses realizadas $T < 120$ °C resultaram em partículas amorfas, não sendo possível estimar os tamanhos de partículas dessas amostras por meio das imagens obtidas devido à elevada aglomeração. A amostra produzida a 170 °C apresenta partículas esféricas de ~ 200 nm, com menor grau de aglomeração em relação às outras temperaturas avaliadas.

Para avaliar se o tempo de envelhecimento da solução precursora interfere na morfologia final, foram realizados testes em 30 minutos, 1 dia, 7 dias e 14 dias entre o preparo da solução e o início do tratamento solvotérmico. A Figura 37 apresenta imagem dos materiais sintetizados nos diferentes tempos de envelhecimento.

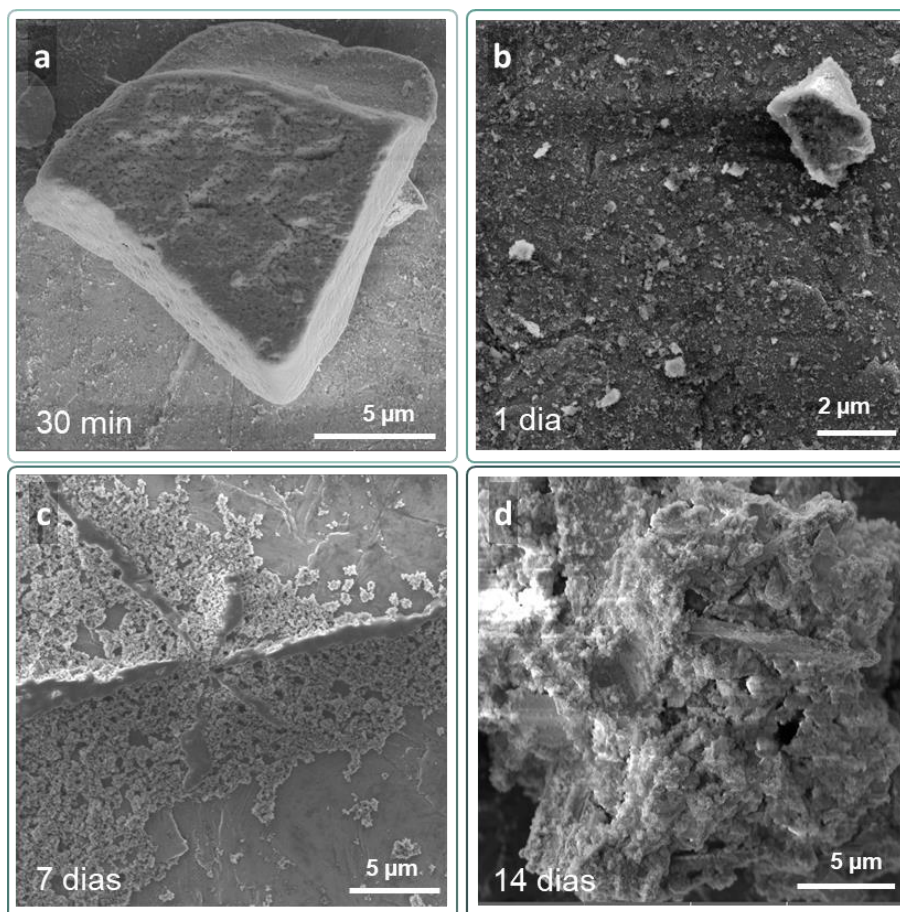


Figura 37. Efeito do tempo de envelhecimento da solução previamente ao tratamento solvotérmico para as amostras de cêria obtidas pela síntese *bottom-up* em autoclave com a utilização do surfactante P123 e EG. Imagens de MEV do material coletado após (a) 30 minutos, (b) 1 dia, (c) 7 dias e (d) 14 dias de envelhecimento.

Pode-se perceber que o tempo de envelhecimento para estas amostras não interferiu no grau de aglomeração e nem beneficiou o controle morfológico, já que todas as amostras produzidas apresentam geometria irregular e alto grau de aglomeração. Portanto fixou-se o tempo de envelhecimento em 30 minutos para os testes posteriores.

Para avaliar a influência da razão entre etilenoglicol e água, foram sintetizados materiais com diferentes teores de água. A Figura 38 apresenta os resultados obtidos para os testes utilizando razão água/EG entre 0 e 2. As micrografias obtidas evidenciam que a presença de água afeta o tamanho e a morfologia do material obtido. Quanto maior a proporção de água na reação, menor o tamanho dos aglomerados de partículas. Essa mudança é atribuída à variação da velocidade de hidrólise do nitrato de cério e à polaridade do solvente [105]. Ao aumentar a quantidade de água no sistema a hidrólise ocorre mais rapidamente, levando à formação de partículas menores.

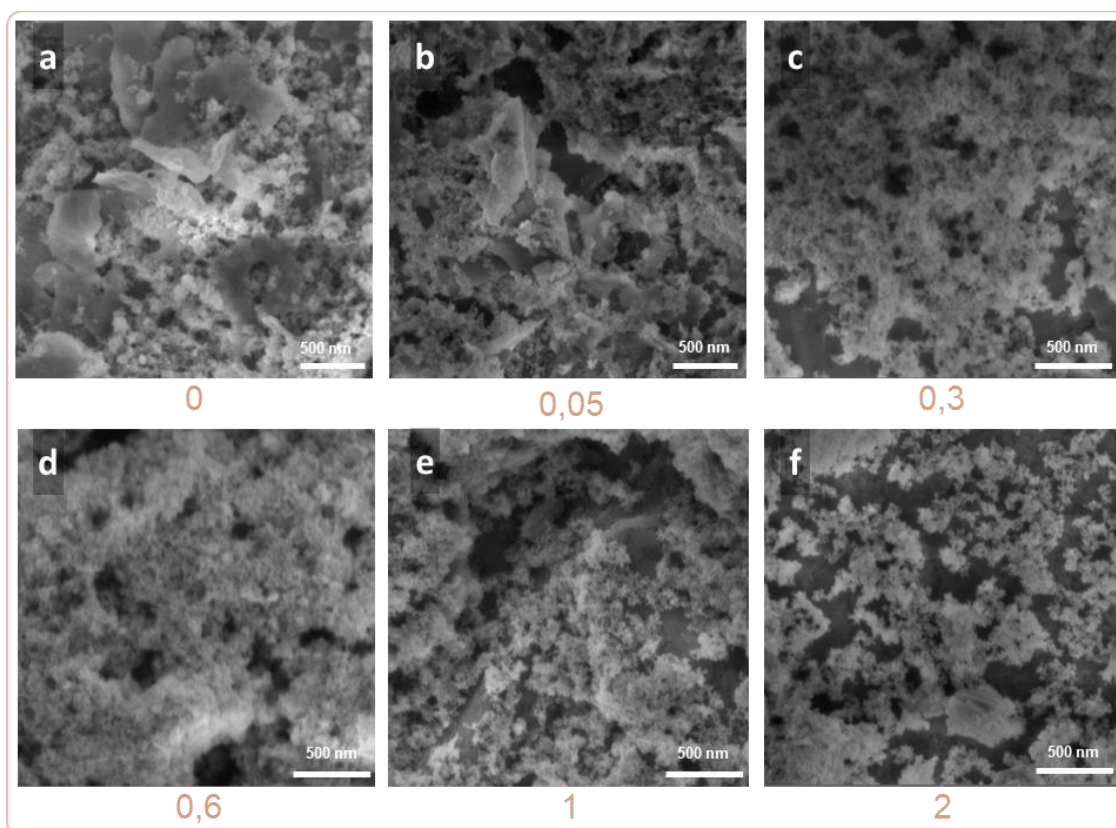


Figura 38. Imagens de MEV dos materiais sintetizados com diferentes valores da razão $H_2O/EG = 0$ (a), 0,05 (b), 0,3 (c), 0,6 (d), 1 (e) e 2 (f), na microestrutura de céria obtida pela síntese *bottom-up* em autoclave com surfactante P123 e EG.

Entretanto, constatou-se que a rota sintética usada para os óxidos de metais de transição não é eficaz em produzir estruturas 2D para amostras de céria. Os estudos realizados no grupo de pesquisa do Dr. Sun utilizaram metais de transição, sendo produzidas nanofolhas ultrafinas e homogêneas de TiO_2 , ZnO , Co_3O_4 , WO_3 , Fe_3O_4 e MnO_2 [105]. A obtenção de céria deste trabalho de doutorado foi pioneira no estudo das condições de síntese de terras raras por essa metodologia. Embora os resultados esperados não tenham sido obtidos, o estudo dessa rota sintética para a produção de céria foi importante para a continuidade do trabalho de doutorado. Dessa forma, diversas rotas de síntese *bottom-up* foram investigadas utilizando béquer como reator, a pressão ambiente, e serão descritas na subseção a seguir.

5.1.2.2. Síntese *bottom-up* em béquer (SBB)

As sínteses SBB foram investigadas em três grupos, denominados SBB-N (para as sínteses utilizando apenas agente de nucleação), SBB-P (sínteses utilizando apenas agente precipitante) e SBB-E (sínteses utilizando agente estabilizante, de nucleação e precipitante).

5.1.2.2.1. Grupo N – Agente de Nucleação (SBB-N)

Com o objetivo de controlar e entender melhor a evolução da morfologia do material precipitado, estudou-se a solução de nitratos envelhecida em baixa temperatura ($\sim 10^\circ\text{C}$) com o agente de nucleação HMTA, para provocar a hidrólise lenta. Experimentos iniciais foram conduzidos fixando a concentração molar dos nitratos de cério e gadolínio ($6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), e variando a concentração molar do HMTA. A Figura 39 apresenta imagens de MEV das amostras produzidas, que foram retiradas da geladeira após 4 dias de envelhecimento e diretamente gotejadas no porta-amostra do MEV, sem etapas de lavagem, centrifugação e secagem do pó. Após a deposição no porta-amostra o conjunto foi seco em estufa à 80°C .

As Figura 39a, 39b e 39c apresentam imagens de partículas esféricas e monodispersas, enquanto na Figura 39d além de partículas esféricas é possível observar a presença de estruturas 2D de tamanhos maiores. Maiores magnificações não puderam ser realizadas por efeitos de carga, já que as amostras não foram recobertas para a análise microscópica. Observa-se que com o aumento

do número de mols de HMTA em solução as partículas formadas apresentam uma diminuição de tamanho. Os diâmetros das partículas foram medidos pelas imagens através do programa computacional *ImageJ*. Os tamanhos médios foram de 64 nm para as amostras de CGO sintetizado com $5 \cdot 10^{-4}$ mols de HMTA, 36 nm para o CGO sintetizado com $1 \cdot 10^{-3}$ mols de HMTA, 22 nm para o sintetizado com $2 \cdot 10^{-3}$ mols de HMTA e 12 nm para o sintetizado com $4 \cdot 10^{-3}$ mols de HMTA.

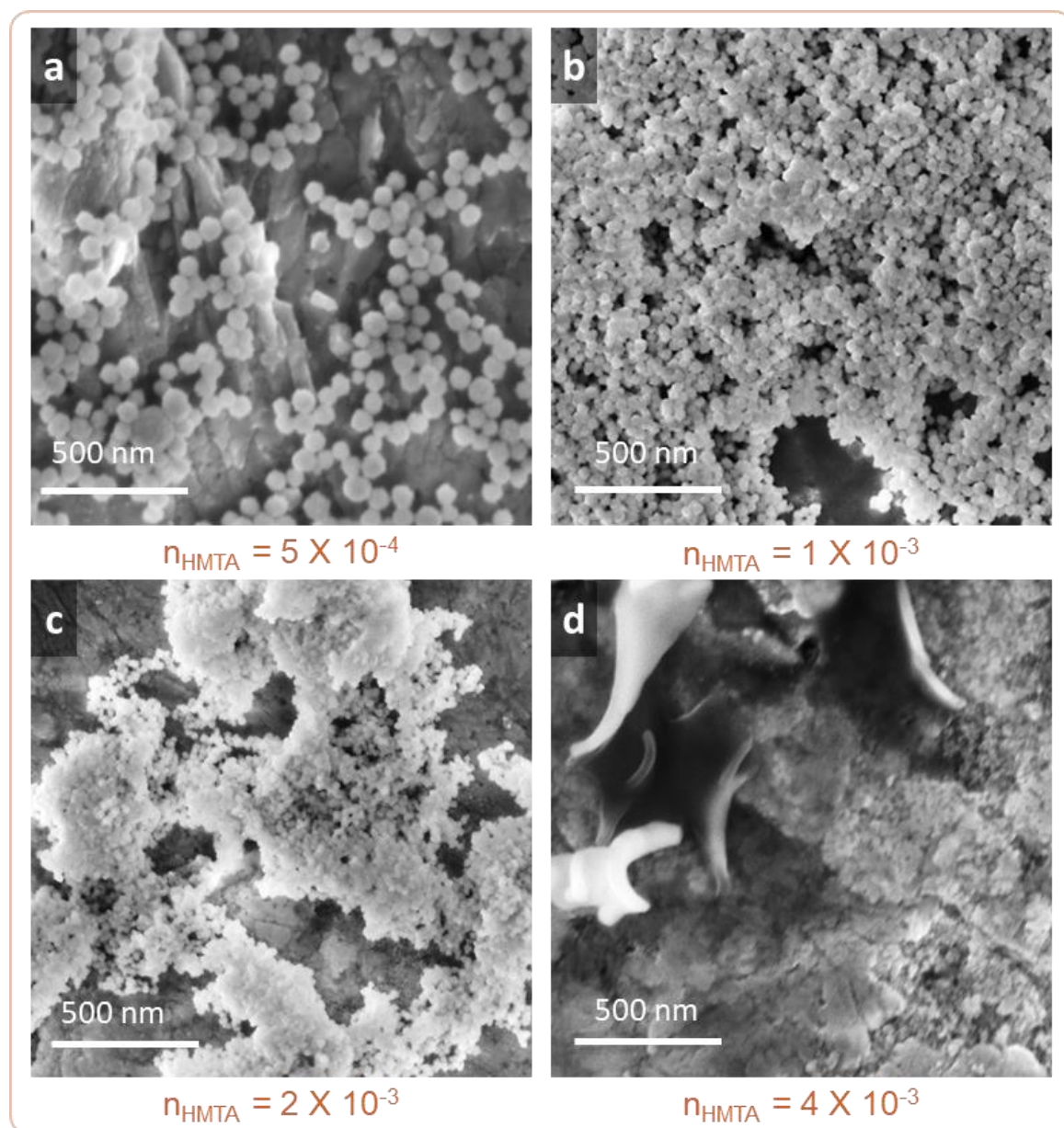


Figura 39. Imagens de MEV comparando o efeito da concentração de HMTA na morfologia do CGO produzido em béquer a 10 °C, sendo número de mols de HMTA = $5 \cdot 10^{-4}$ (a), $1 \cdot 10^{-3}$ (b), $2 \cdot 10^{-3}$ (c) e $4 \cdot 10^{-3}$ (d).

Possivelmente, a diminuição do tamanho das nanopartículas com o aumento da concentração de HMTA é devida à maior disponibilidade de íons OH^- (equação 3.7) em solução formam mais núcleos de CGO, favorecendo, portanto, a etapa de nucleação. Por outro lado, para menores concentrações de OH^- , pode haver um favorecimento na etapa de crescimento dos núcleos já formados, originando partículas maiores, provavelmente devido ao mecanismo de crescimento por amadurecimento de Ostwald. Esse efeito do HMTA no tamanho médio de partícula de óxidos metálicos já foi reportado em sistemas de céria [88] e CuO [106].

Como a amostra sintetizada com maior concentração de HMTA produziu estruturas 2D (além das nanopartículas esféricas de 12 nm), essa concentração foi selecionada para dar sequência aos experimentos. Entretanto, mesmo com maior concentração de agente de nucleação, essas sínteses tiveram rendimento muito baixo e não produziram material suficiente para a realização de outras caracterizações. Sínteses com HMTA tipicamente tem um baixo rendimento devido à sua característica de hidrólise lenta [107], especialmente em temperaturas baixas como a utilizada nesses experimentos. Dessa forma, a concentração de nitratos de cério e gadolínio foram aumentadas ($5 \cdot 10^{-2}$ M) e uma nova análise de MEV foi realizada (Figura 40a). Contudo, a quantidade de material precipitado ainda é baixa e não foi possível realizar a separação por centrifugação. Assim, a caracterização e utilização do material em solução é bastante limitada, pois o material pode ser modificado ao longo do envelhecimento no meio reacional. Portanto, optou-se por provocar a precipitação das amostras de CGO e HMTA sintetizadas em geladeira ($T = 10$ °C) por 4 dias.

A Figura 40 apresenta as microscopias desta série de amostras. A primeira amostra foi coletada diretamente da solução envelhecida de nitratos e HMTA e seca à temperatura ambiente. Essa amostra foi denominada SBB-N-0. Em seguida, foram adotadas três estratégias de precipitação. Em um primeiro experimento, o solvente (água) da solução foi lentamente evaporado em chapa de aquecimento a 60 °C com agitação bastante lenta, apenas o suficiente para homogeneizar a concentração e temperatura em toda a suspensão. Essa amostra foi denominada SBB-N-evap. (Figura 40b).

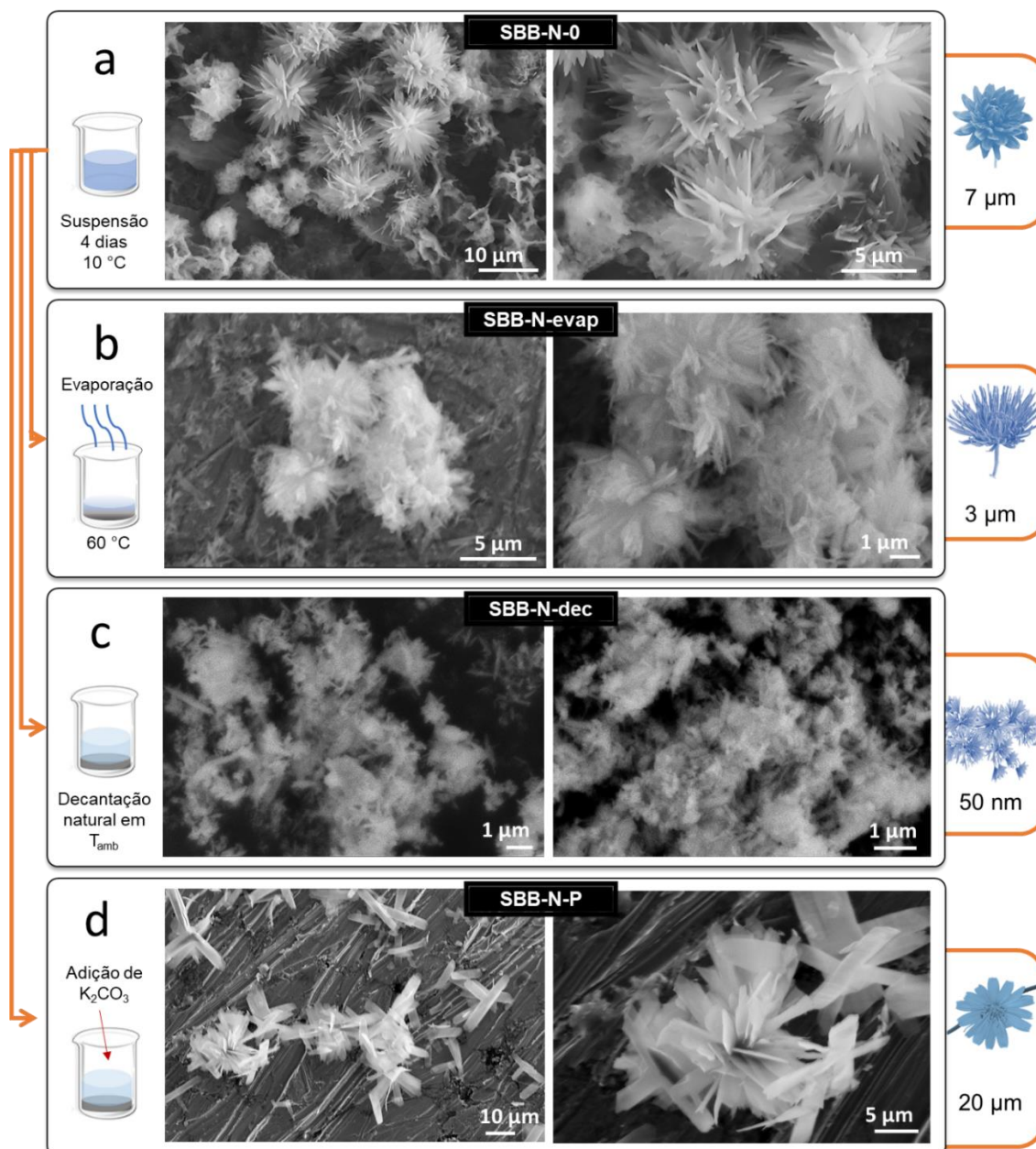


Figura 40. Imagens de MEV das amostras de CGO produzidas pela síntese *bottom-up* em béquer, com a utilização do agente de nucleação HMTA. Os desenhos esquemáticos no painel à esquerda mostram os parâmetros de precipitação e à direita a forma obtida e seu respectivo tamanho médio.

Outro experimento foi conduzido sem aquecimento, apenas retirando a suspensão da geladeira e mantendo o béquer em temperatura ambiente até ocorrer a decantação natural do material (que se inicia após 4 dias em temperatura ambiente de ~ 22 °C). Essa amostra recebeu o código SBB-N-dec. (Figura 40c). No último experimento dessa série, o pH da solução foi alterado de 6,5 para 11, a fim de acelerar a precipitação, utilizando-se como agente coagulante uma solução de K_2CO_3 1 M. Essa amostra recebeu o código SBB-N-P (Figura 40d).

A Figura 40 apresenta as imagens de MEV com um esquema simplificado de síntese e uma ilustração representativa do material obtido. A primeira amostra analisada foi a suspensão de CGO em solução aquosa de HMTA após o envelhecimento em geladeira por 4 dias (SBB-N-0). Para a realização dessa análise, gotas da suspensão foram depositadas sobre o porta-amostras do MEV e secas em temperatura ambiente, sob vácuo. É possível observar que a morfologia desse material precursor é do tipo “flores”, as quais são compostas por folhas finas e de contorno irregular. O tamanho médio apresentado por essas nanoestruturas é de $\sim 7 \mu\text{m}$, determinado pelo diâmetro da estrutura, considerando cada “flor” como uma circunferência.

Quando o solvente é evaporado, a concentração do sistema é aumentada, e conseqüentemente o grau de supersaturação. Como discutido na Figura 6 da revisão bibliográfica, ao se atingir a supersaturação núcleos são formados para que a energia do sistema seja diminuída. Ao provocar uma mudança na concentração da solução, um novo processo de nucleação é iniciado: a nucleação secundária. Um dos mecanismos dessa nucleação secundária está baseado na fratura de cristais maiores, resultando em novos cristais com menores tamanhos [108]. A evaporação da solução de CGO a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (SSB-N-evap, Figura 40b) foi realizada com agitação magnética para diminuir o gradiente de concentração e temperatura, contudo ao agitar o sistema as colisões partícula-partícula, partícula-béquer e partícula-agitador são promovidas. Isso pode explicar a diminuição do tamanho das nanoestruturas com forma de “flores” observadas entre as amostras SBB-N-0 e SBB-N-evap de 7 para $3 \mu\text{m}$, respectivamente (Figura 40a e 40b).

Um mecanismo adicional de nucleação secundária se baseia no fato de que os cristais pré-existentes podem atuar como sementes para a cristalização de novos núcleos por meio da sua interação com o meio supersaturado [108]. A diminuição dos tamanhos de partículas observada para a amostra decantada naturalmente (SBB-N-dec) para a faixa de tamanho nanométrica ($\sim 50 \text{ nm}$), mostrado na Figura 40c, pode estar relacionada com esses dois mecanismos de nucleação secundária. O aumento gradual da concentração de CGO provocou tanto a quebra das partículas já formadas, quanto a produção de novas partículas, de tamanhos menores do que na amostra original. As imagens apresentadas na Figura 40c não evidenciam as estruturas apresentadas por essa amostra, devido à

resolução do equipamento e dimensões das nanopartículas. Portanto, para analisar em detalhe a amostra produzida por decantação (SBB-N-dec) análises de MET foram conduzidas e são apresentadas na Figura 41.

As diferenças de tamanhos apresentadas por essas três amostras também podem estar relacionadas ao preparo da amostra para a análise de MEV. A amostra SBB-N-0 foi analisada retirando-se algumas gotas (< 1 mL) de solução do meio reacional, formando uma fina camada no porta-amostra. O processo de secagem ocorreu rapidamente (em ~ 30 minutos), já que a superfície de solução exposta ao ar era grande. Já as outras duas amostras (SBB-N-evap e SBB-N-dec), tiveram processos distintos, pois primeiramente precisaram ser decantadas para a obtenção de um pó, que é então redisperso em água deionizada, gotejado no porta-amostra do MEV e seco à vácuo em temperatura ambiente. Sendo assim, a diferença de tamanhos entre as amostras pode ser causada pelas nucleações secundárias e devido ao processamento e preparo para análise.

Já para a última amostra desta série (SBB-N-P), a precipitação causada pelo aumento do pH com a adição do carbonato de potássio favoreceu a formação de folhas maiores, com arranjo na forma de “flores” de tamanho médio de ~ 20 μm , mais homogêneas e dispersas que as demais precipitações analisadas. Imagens de MET dessa amostra são apresentadas na Figura 43.

A morfologia da amostra SBB-N-dec foi analisada em detalhes por MET. A Figura 41 apresenta imagens com diferentes ampliações nas quais observam-se nanoestruturas com forma de folhas de bordas regulares formando ângulos de 90° que se aglomeram em uma estrutura 3D do tipo flor. Esses aglomerados apresentam tamanhos homogêneos, compostos por CGO com estrutura do tipo fluorita, como indicado no padrão SAED (Figura 41c). O espaçamento entre as franjas de interferência medido a partir das imagens de alta resolução na Figura 41d foi de $\sim 0,31$ nm, o que corresponde à distância interplanar do plano (111) da estrutura fluorita.

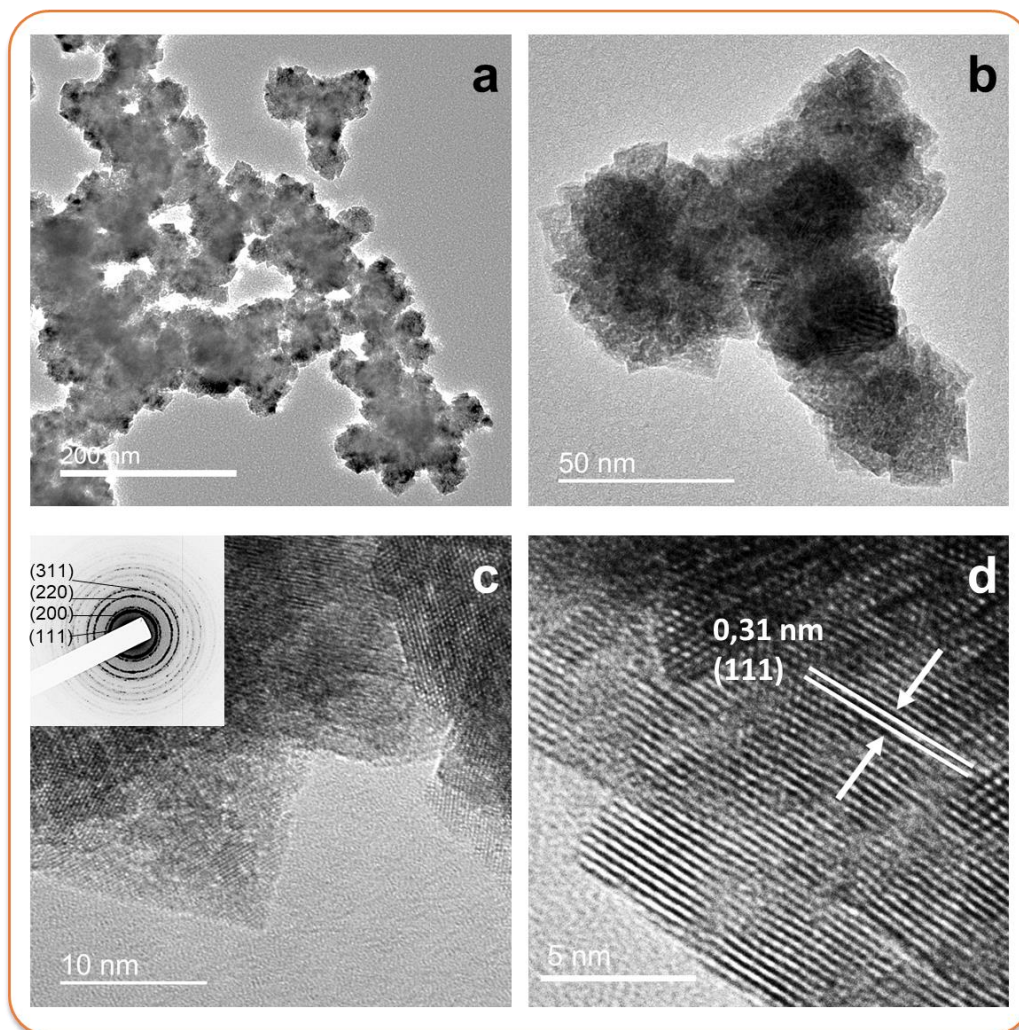


Figura 41. (a) e (b) Imagens de MET com diferentes magnificações da amostra de CGO sintetizada em béquer com agente de nucleação HMTA decantada naturalmente à temperatura ambiente (SBB-N-dec). (c) padrão SAED indexação dos planos. (d) imagem de alta resolução evidenciando as distâncias interplanares correspondentes ao plano (111) da estrutura fluorita.

A Figura 42 apresenta a análise de DRX da amostra SBB-N-dec antes e depois da calcinação à 500 °C por 1h. Mesmo sem tratamento térmico, a amostra precipitada apresenta os picos relativos à estrutura do tipo fluorita, porém são identificados picos adicionais que podem ser devido ao intermediário de reação hidroxicarbonato de cério ($\text{Ce}(\text{OH})(\text{CO}_3)$) (ficha PDF 44-617). Após a calcinação, estão presentes apenas os picos de DRX referentes à estrutura fluorita da CGO, que foram indexados na imagem. Os tamanhos médios de cristalito foram calculados a partir dos dados da Figura 42, sendo 5 nm e 9,4 nm para a amostra como preparada e calcinada, respectivamente.

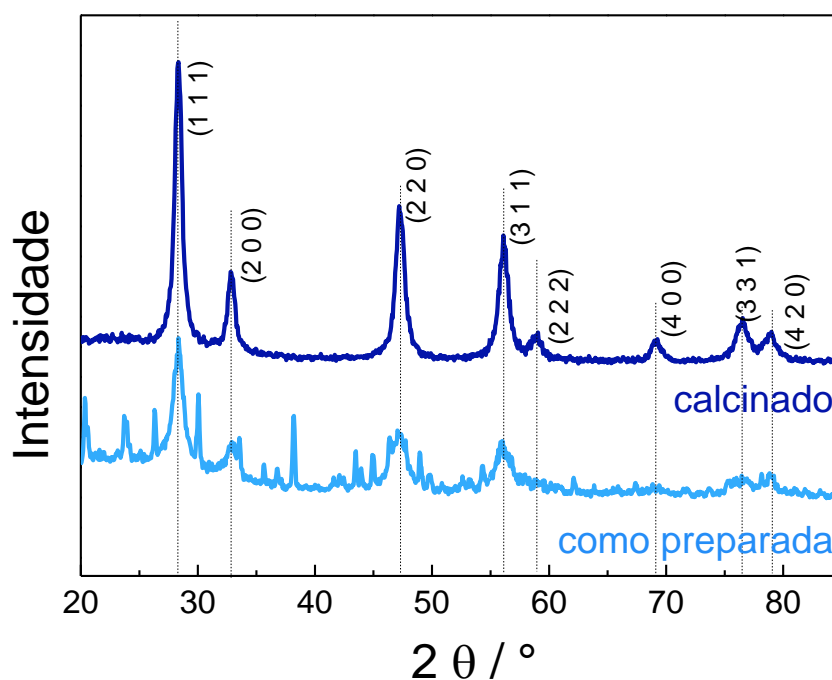


Figura 42. Difratogramas de raios X da amostra de CGO sintetizada em béquer com agente de nucleação HMTA, decantada naturalmente a temperatura ambiente (SBB-N-dec) como preparada e após calcinação a 500 °C. As linhas tracejadas indicam as posições dos picos de CGO.

A amostra precipitada com a adição do K_2CO_3 foi analisada por MET e as imagens são apresentadas na Figura 43. Com a adição da solução de K_2CO_3 as folhas formadas se aglomeram em uma configuração 2D de maiores dimensões. Analisando as imagens de MET da amostra SBB-N-P em maiores ampliações, é possível observar que as folhas são formadas por pequenas partículas esféricas, não apresentando um plano cristalográfico de crescimento preferencial.

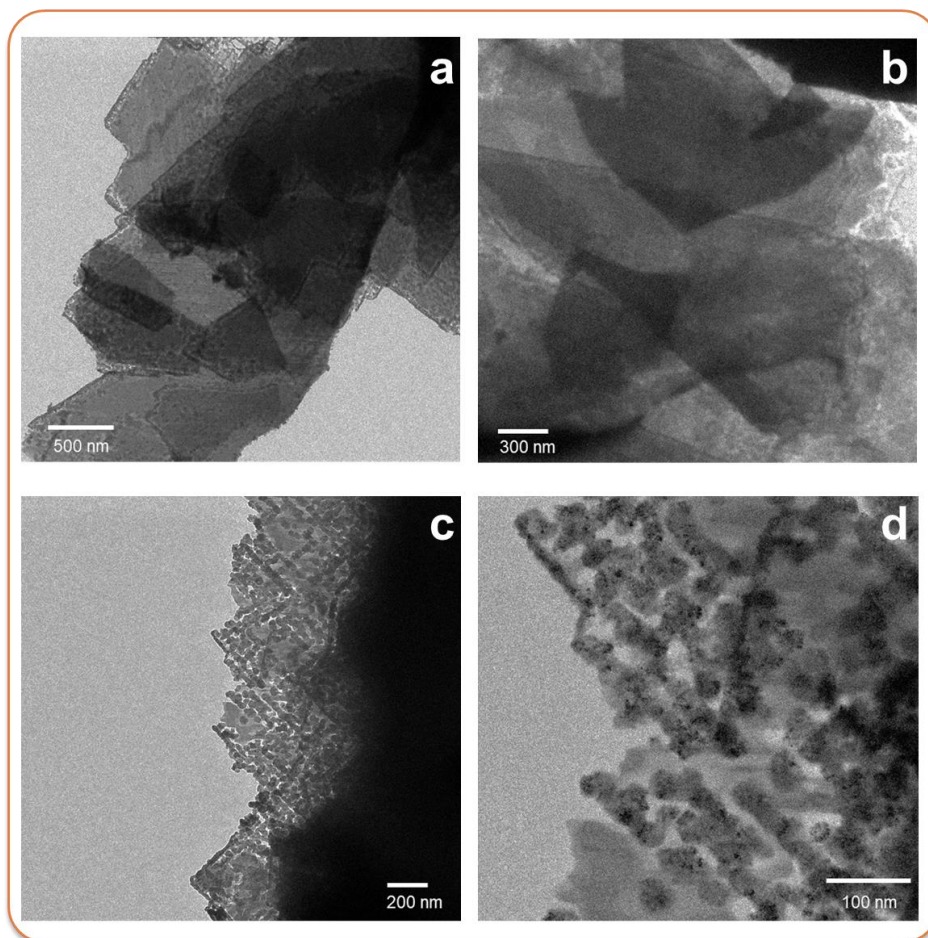


Figura 43. Imagens de MET da amostra de CGO sintetizada em béquer com agente de nucleação HMTA precipitada com K_2CO_3 (SBB-N-P).

Comparando a morfologia das amostras sintetizadas no grupo N, preparadas com a mesma concentração molar de HMTA e variando a concentração da solução de nitratos de cério e gadolínio, mostradas nas Figura 39d e na Figura 40a, observa-se que o aumento da concentração da solução de nitratos promoveu a formação de estruturas 2D. Nestas imagens não foram observadas as nanoesferas observadas na síntese anterior (nas Figura 39d), mais diluída. Neste caso, para a amostra apresentada na Figura 40a, o mecanismo de formação favorecido foi o de crescimento, no qual as nanoesferas provavelmente sofreram coalescência orientada, formando folhas 2D que posteriormente se auto-organizaram em estruturas hierárquicas do tipo flor. A rota de síntese e os mecanismos envolvidos para a produção destas nanoestruturas são mostrados esquematicamente na Figura 44.

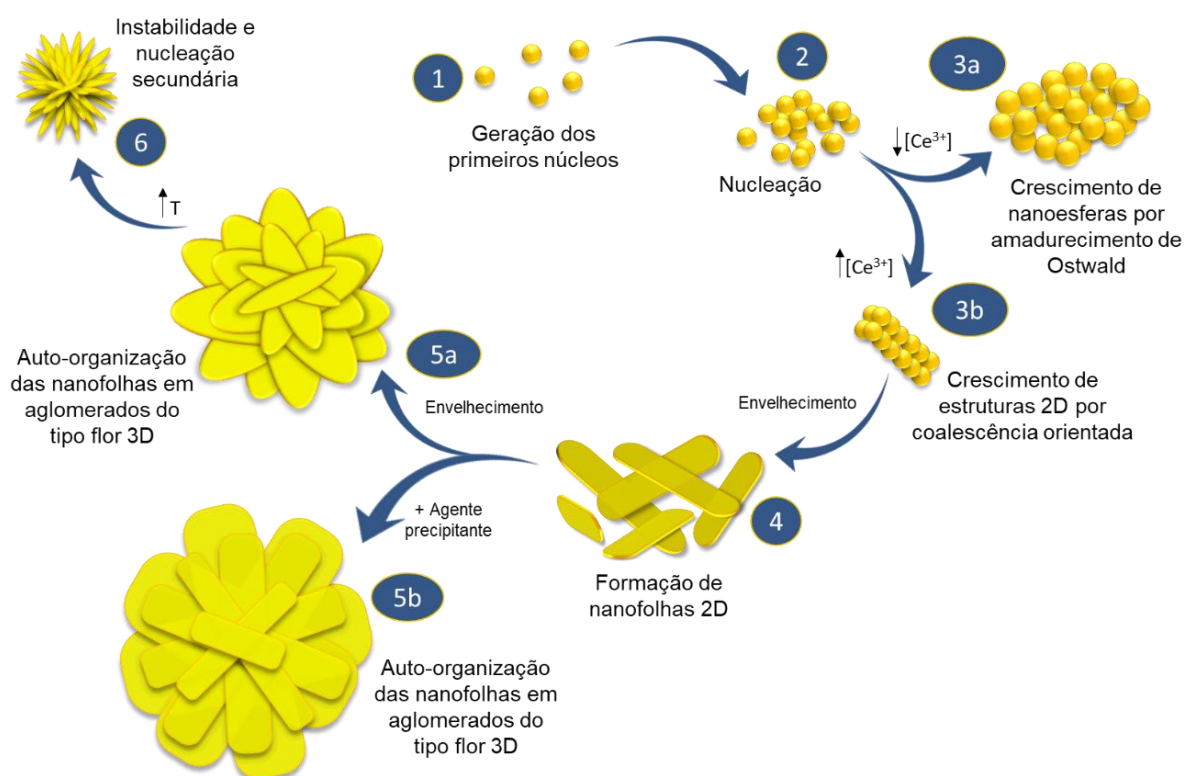


Figura 44. Ilustração esquemática do crescimento de nanopartículas de CGO com forma de “flores” e seus possíveis mecanismos de formação pela síntese *bottom-up* em béquer com a utilização do agente de nucleação HMTA.

5.1.2.2.2. Grupo P- Agente Precipitante (SBB-P)

Nesta série de amostras, foi avaliada a influência do agente precipitante na morfologia do produto. Inicialmente foram testados os agentes precipitantes NH_4F , K_2CO_3 , NaOH e NaHCO_3 e as imagens de MEV dos materiais produzidos estão apresentadas na Figura 45.

Fluoreto de amônio é usado como agente precipitante para a obtenção de morfologias controladas, pois ele atua como *template*, produzindo estruturas do tipo nanoflocos, nanofios e nanofolhas [109]. Contudo, como observado na Figura 45a, o CGO precipitado com NH_4F nas condições de síntese utilizadas no presente estudo não apresentou forma e tamanhos de partículas uniformes, sendo constituído por grandes aglomerados de partículas irregulares.

A amostra precipitada por NaHCO_3 tem morfologia 2D do tipo fitas (Figura 45b). A precipitação de céria com solução de NaHCO_3 já foi relatada [110] para obtenção de nanoestruturas 2D do tipo discos, contudo, o material obtido tem

partículas grandes ($> 25 \mu\text{m}$), com uma larga distribuição de tamanhos. O CGO sintetizado no presente trabalho de doutorado apresentou partículas retangulares homogêneas e dispersas, com comprimento médio de $5 \mu\text{m}$ e largura média de $0,7 \mu\text{m}$.

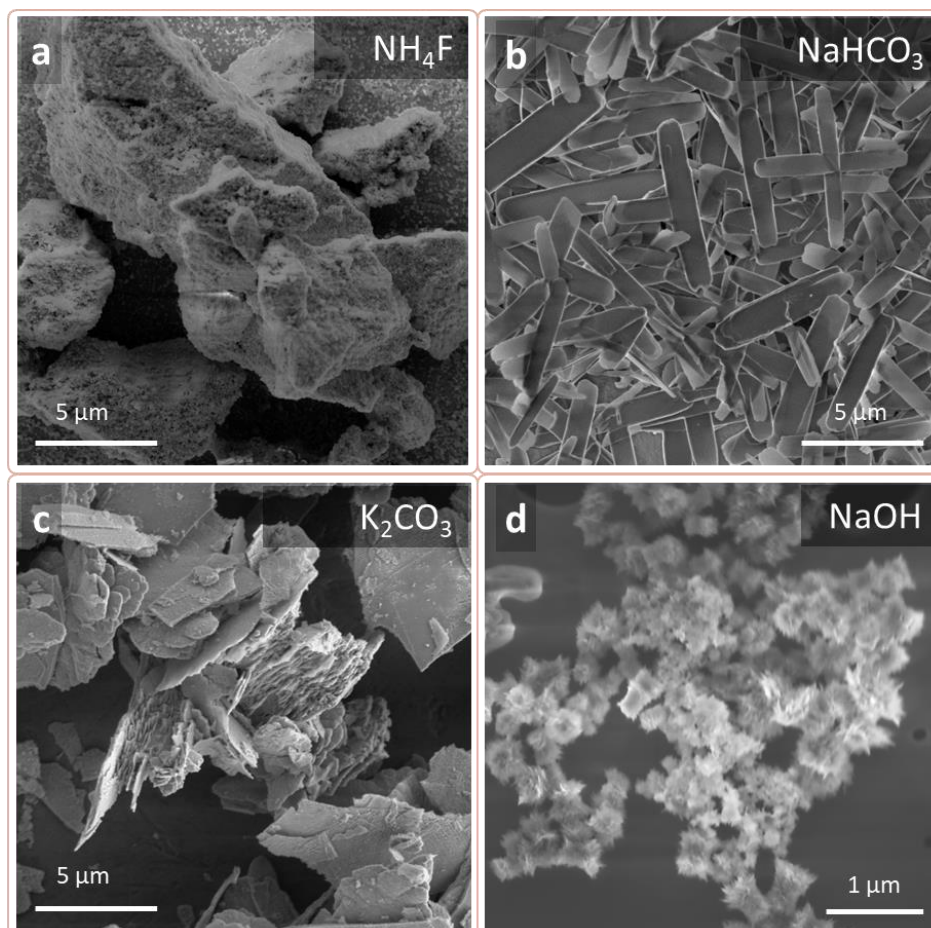


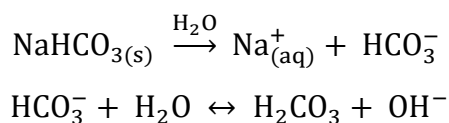
Figura 45. Imagens de MEV de amostras de CGO obtidas com diferentes agentes precipitantes, pela síntese *bottom-up* em béquer à temperatura ambiente: (a) NH_4F , (b) NaHCO_3 , (c) K_2CO_3 e (d) NaOH .

A imagem da amostra apresentada na Figura 45c foi precipitada com K_2CO_3 , mas, ao contrário da amostra SBB-N-P (Figura 40d), que também utilizou este agente precipitante, esta síntese não foi envelhecida a $T= 10 \text{ }^\circ\text{C}$ e não utilizou agente de nucleação, por isso tem uma morfologia bastante diferente. A amostra da Figura 45c apresenta formações do tipo folhas, contudo elas estão agregadas em estruturas 3D irregulares. Esse teste evidenciou o efeito do envelhecimento para a organização das estruturas formadas durante a síntese, bem como a

importância de uma hidrólise lenta (proporcionada pelo agente de nucleação HMTA) para a produção de partículas mais homogêneas.

A imagem de microscopia do CGO precipitado com uma solução de NaOH (Figura 45d) evidencia que as estruturas formadas nesta síntese apresentam tamanhos consideravelmente menores. Pela análise de MEV não é possível determinar com certeza a morfologia do material, contudo, pode-se inferir que as estruturas são do tipo flores formadas por folhas com dimensões na escala nanométrica.

Após a avaliação do efeito dos agentes precipitantes, o NaHCO_3 foi selecionado para dar continuidade ao estudo por ter propiciado a formação de partículas 2D uniformes. O estudo inicial da precipitação por NaHCO_3 avaliou diferentes temperaturas e tempos de síntese. O pH medido da solução precursora de nitrato de cério em temperatura ambiente foi 3,8. Esse valor de pH é lentamente aumentado até a faixa neutra ($\text{pH} = 7,2$), pela adição controlada da solução de NaHCO_3 , através da hidrólise descrita nas reações:



Foram testadas diferentes condições de síntese, a fim de investigar a influência de alguns parâmetros na morfologia final do produto. Primeiramente, amostras de céria foram produzidas e, em uma segunda etapa, foi feita a adição do dopante gadolínio.

Para estabelecer a concentração da solução do agente precipitante, um teste preliminar foi realizado variando a proporção molar entre as soluções de NaHCO_3 e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, de 4:1 para 2:1. As imagens de MEV para as duas amostras produzidas são apresentadas na Figura 46.

As duas amostras produzidas apresentaram morfologia de fitas 2D, contudo, na maior concentração de NaHCO_3 (Figura 46a) observa-se uma distribuição de tamanho de partículas mais alargada, com morfologia heterogênea. Em comparação, a amostra preparada com menor concentração de precipitante (Figura 46b) possui tamanhos e formas mais uniformes e mais dispersas. Possivelmente, a presença de partículas menores (com comprimento médio de 4 μm) para a amostra mais concentrada é relacionada à maior disponibilidade de íons OH^- ,

levando à formação de mais núcleos de céria. Por outro lado, ao se restringir a disponibilidade de OH^- , a etapa de crescimento das partículas parece ter sido favorecida, resultando em fitas com comprimento médio de $10\ \mu\text{m}$. Devido a homogeneidade apresentada pela amostra com razão molar 2:1, optou-se por prosseguir os experimentos utilizando essa molaridade da solução do agente precipitante NaHCO_3 .

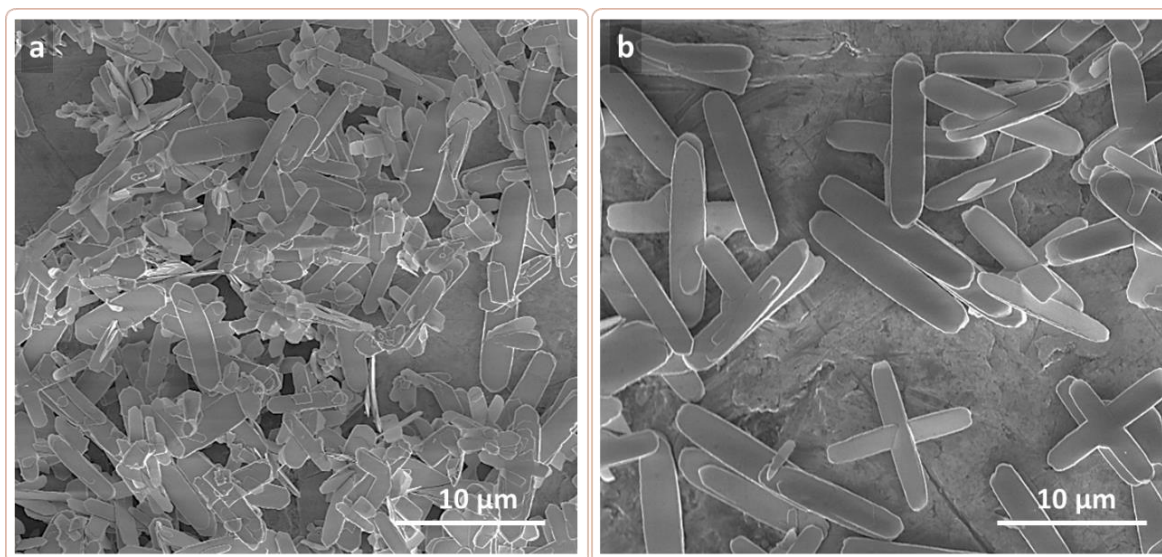


Figura 46. Imagem de MEV das amostras de céria da síntese *bottom-up* em béquer com agente precipitante NaHCO_3 com a, razão molar $\text{NaHCO}_3/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 =$ (a) 4:1 e (b) 2:1.

Foram avaliadas duas temperaturas de síntese ($25\ ^\circ\text{C}$ e $90\ ^\circ\text{C}$) e dois tempos de reação (1 e 24 h) para cada temperatura utilizada. Todas as sínteses foram executadas com agitação magnética inicial para homogeneizar o sistema durante 5 minutos, e então foi cessada a agitação. A Figura 47 mostra as imagens de MEV das amostras sintetizadas nessas condições. Os materiais foram analisados após lavagem/centrifugação e secagem em estufa a $80\ ^\circ\text{C}$, redispersos em etanol, gotejados no porta-amostra do MEV e secos novamente a $80\ ^\circ\text{C}$.

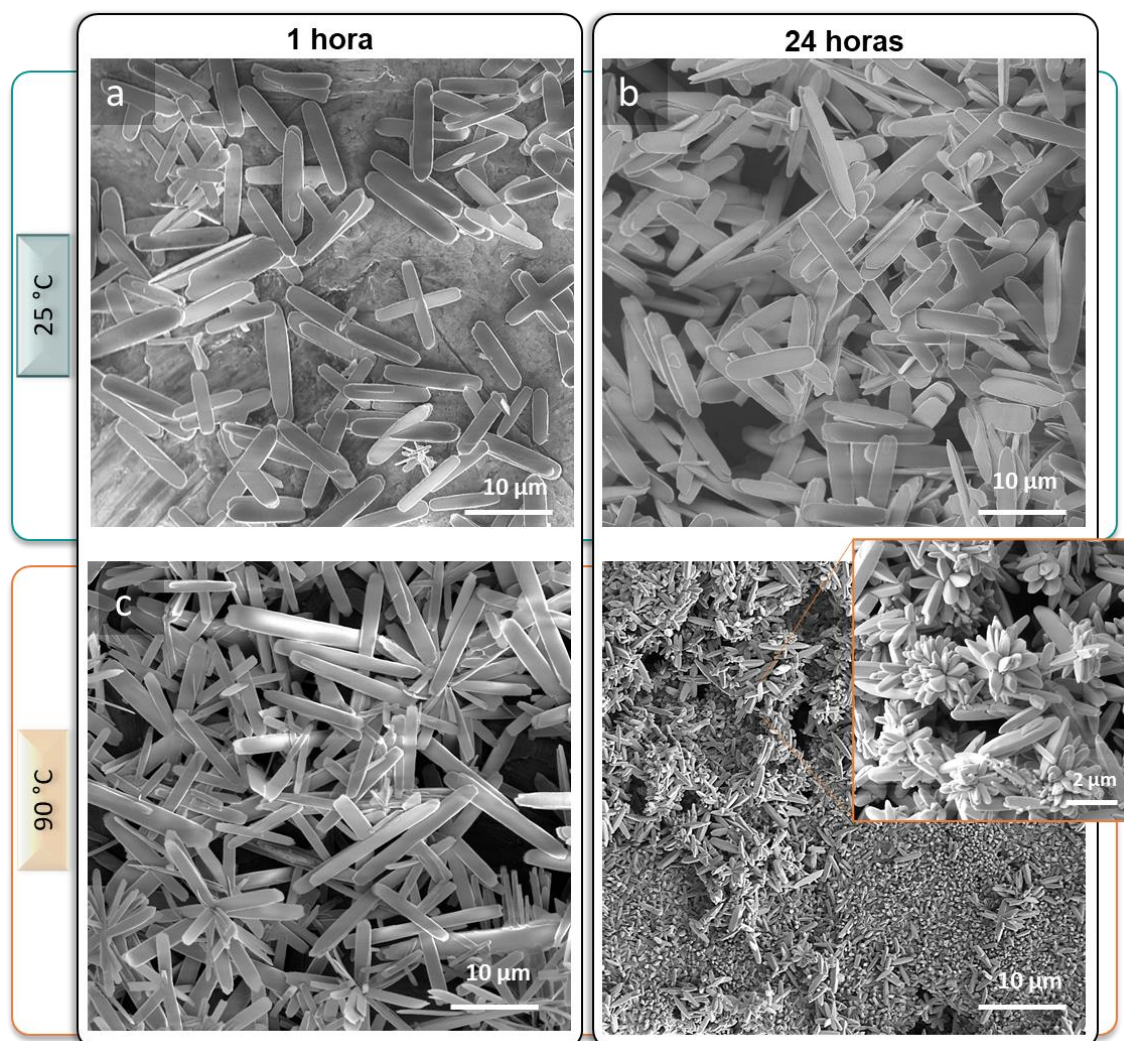


Figura 47. Imagens de MEV das amostras de céria produzidas pela síntese *bottom-up* em béquer com agente precipitante NaHCO_3 . Amostra sintetizada a 25 °C durante (a) 1 h, (b) 24 h, e sintetizada a 90 °C por (c) 1 h e (d) por 24 h, com *inset* de maior magnificação.

A análise das imagens de MEV revelou que a morfologia de fitas do material sintetizado a 25 °C por 1 h não tem alteração significativa até 24 h de reação. Os comprimentos médios variaram de 10 μm para 11 μm , e as larguras das fitas variaram de 2 μm para 2,5 μm . Por outro lado, ao elevar a temperatura para 90 °C, observa-se uma mudança grande na morfologia da amostra. A síntese realizada a 90 °C em 1 h produziu fitas de céria com comprimentos médios de 15 μm e larguras médias de 1,5 μm , bem dispersas e independentes entre si. Ao se aumentar o tempo de reação para 24 h, as fitas 2D tornam-se bastões 3D com comprimento médio de 3 μm e largura de 0,5 μm , aglomerando-se em estruturas do tipo flor. Para avaliar se essa aglomeração ocorreu devido à falta de agitação contínua ao longo

das 24 h, novos experimentos a 90 °C foram realizados. A Figura 48 mostra as imagens da microestrutura de amostras sintetizada com e sem agitação durante as 24 h de reação, em diferentes magnificações.

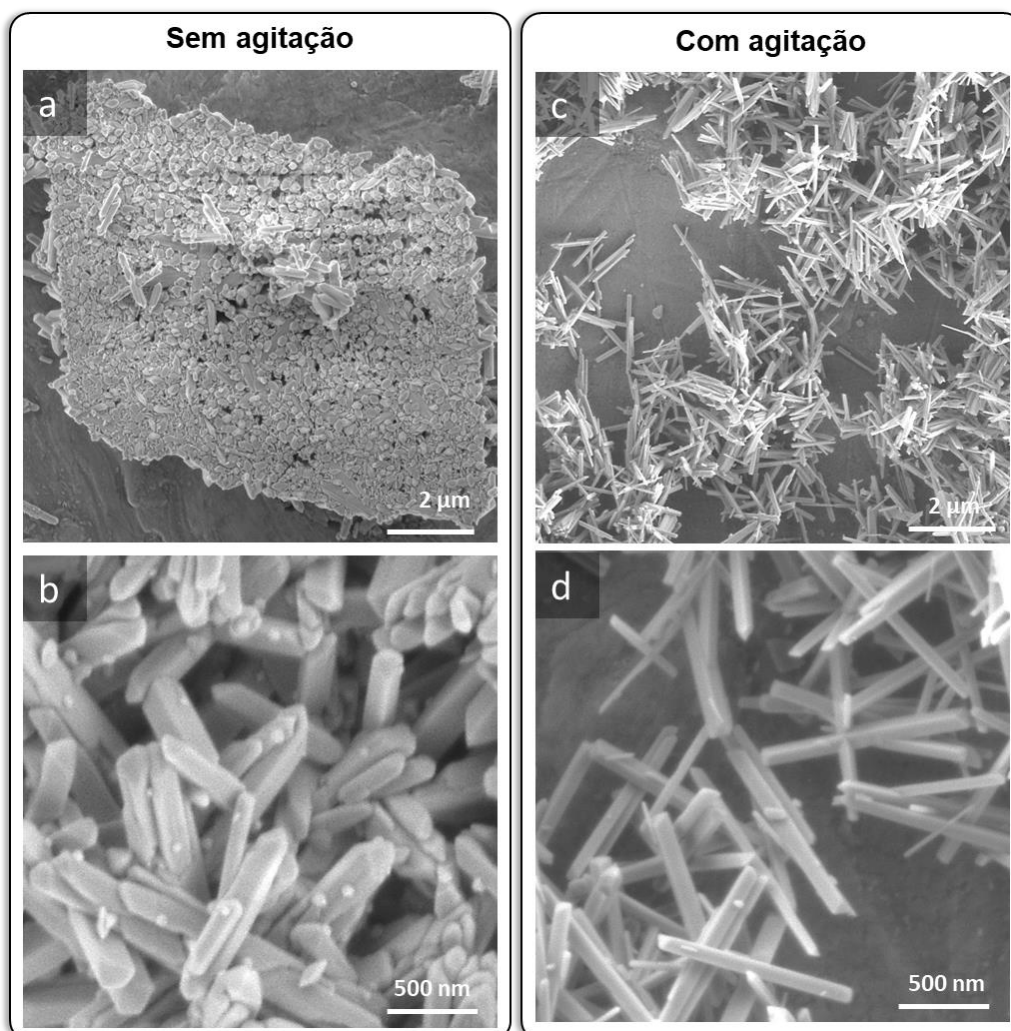


Figura 48. Imagens de MEV de amostras de cêria obtidas pela síntese *bottom-up* em béquer com agente precipitante NaHCO_3 durante 24 h a 90 °C com (a,b) e sem (c, d) agitação.

A agitação magnética da solução durante a síntese mostrou-se eficaz em diminuir o grau de aglomeração das partículas formadas. As estruturas formadas ao final da reação a 90 °C por 24 h com agitação contínua (Figura 48c e 48d) são bastões com formato triangular, diferentes dos bastões cilíndricos observados na Figura 47d que foram obtidos com agitação apenas na etapa inicial para homogeneização da solução. O comprimento médio destes bastões é de 1 μm , com espessura média de 100 nm. A agitação contínua contribuiu para a diminuição das dimensões das partículas, o que pode ser atribuído ao mecanismo de nucleação

secundária no qual a agitação do sistema ocasiona quebra das partículas, conforme já discutido para as amostras sintetizadas em béquer com adição de agente de nucleação (Figura 40b). No caso da amostra produzida sem agitação, grandes aglomerados de bastões irregulares foram formados. Observa-se a presença de bastões cilíndricos, bastões retangulares e bastões triangulares, com espessuras e comprimentos diferentes. Em alguns aglomerados, os bastões parecem ter se alinhado perpendicularmente em relação à superfície do porta-amostra, como mostra a Figura 47a, evidenciando a seção transversal dos bastões com espessura média de 200 nm. O comprimento médio dos bastões produzidos sem agitação é o mesmo que o observado para os bastões produzidos sob agitação constante ($\sim 1 \mu\text{m}$).

Para avaliar a influência da velocidade de adição do agente precipitante à solução de nitrato de cério, foram realizados experimentos mantendo-se todos os demais parâmetros fixos. No primeiro experimento, a solução de NaHCO_3 foi adicionada ao béquer contendo a solução de nitrato de cério, sob agitação magnética a 300 rpm, por gotejamento controlado com fluxo de 0,05 mL por segundo. A solução passa de transparente para turva, de coloração branca, conforme mais agente precipitante é adicionado ao béquer. Para comparação, uma nova solução de nitrato de cério foi preparada e sobre ela foi vertida à solução do agente precipitante, com fluxo de 5 mL por segundo, também sob agitação magnética a 300 rpm. A solução passou de transparente para turva rapidamente, com a presença de precipitados brancos. Ambas as soluções permaneceram sob agitação a 90°C por 1 h. Os precipitados formados foram centrifugados, lavados e secos em estufa a 80°C .

A Figura 49a e 49b mostram as imagens de MEV das amostras sintetizadas pela adição lenta e adição rápida do agente precipitante, respectivamente.

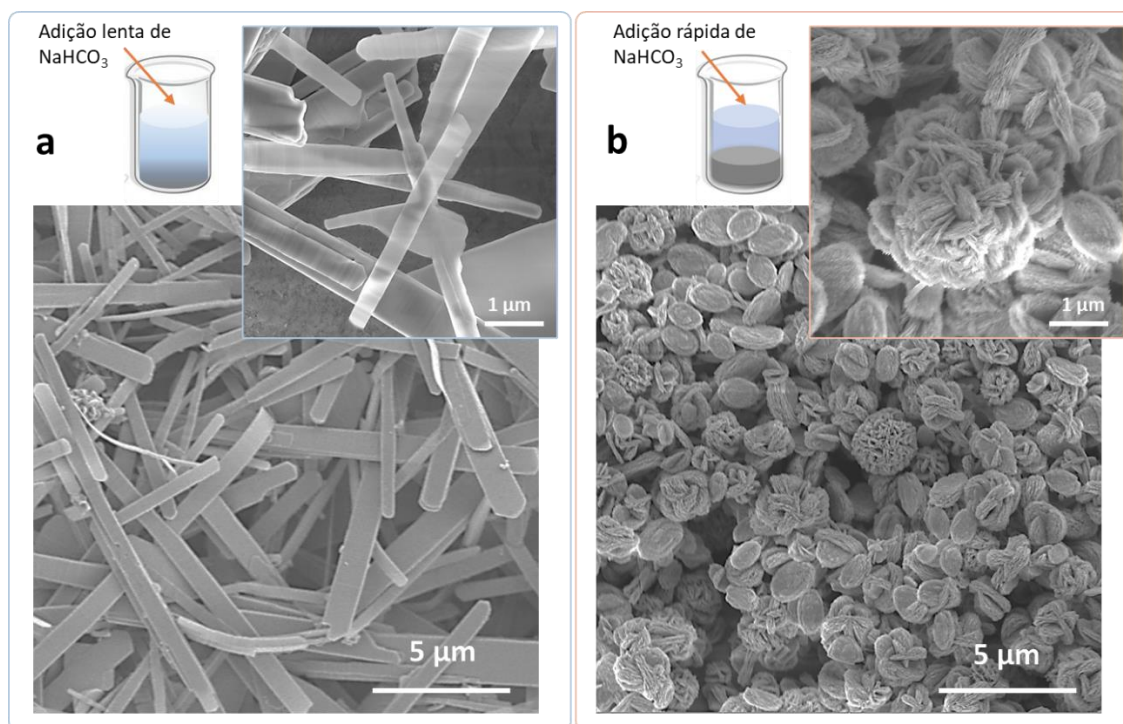


Figura 49. Imagens de MEV da céria produzida com adição lenta, $0,05 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ (a) e com adição rápida, $5 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ (b) do precipitante NaHCO_3 na síntese de céria *bottom-up* em béquer,

A velocidade de adição do agente precipitante tem uma grande influência na morfologia do material precipitado. Ao se adicionar rapidamente, o fornecimento abrupto de monômeros ao meio reacional promove uma hidrólise rápida e leva ao estado de supersaturação da solução. Isso resulta em um maior número de núcleos homogêneos, propiciando a geração de partículas com menores tamanhos médios e favorece uma distribuição de tamanhos menor [111]. As imagens da Figura 49b mostram que ao promover a hidrólise rápida nanofolhas são formadas e aglomeradas em formato esférico 3D com diâmetro médio de $2 \mu\text{m}$, enquanto na reação lenta Figura 49a os núcleos formados crescem na direção de um plano, gerando partículas 2D maiores ($\sim 10 \mu\text{m}$). Como o interesse deste estudo está em morfologias com espessuras mais finas e bidimensionais, optou-se por dar continuidade à síntese realizada em $90 \text{ }^\circ\text{C}$, por 1 h, com adição lenta do agente precipitante.

Análises de difração de raios X foram realizadas para a amostra de céria sintetizada em béquer a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h como preparada e após calcinação a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, sendo apresentadas na Figura 50. Os difratogramas de raios X evidenciam

que o precipitado formado por essa rota sintética é o hidroxicarbonato de cério (CeOHCO_3) com estrutura ortorrômbica (ficha PDF 44-617) e que após a calcinação do material é obtido óxido de cério com estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita. Os picos de difração correspondem aos planos (111), (200), (220), (311) e correspondem à ficha cristalográfica do CGO (JCPDS 75-0161). Nenhuma impureza como por exemplo resquícios do precursor CeOHCO_3 ou a fase intermediária $\text{Ce}(\text{OH})_3$ foram detectadas, indicando que o processo de calcinação foi eficiente para a obtenção da céria.

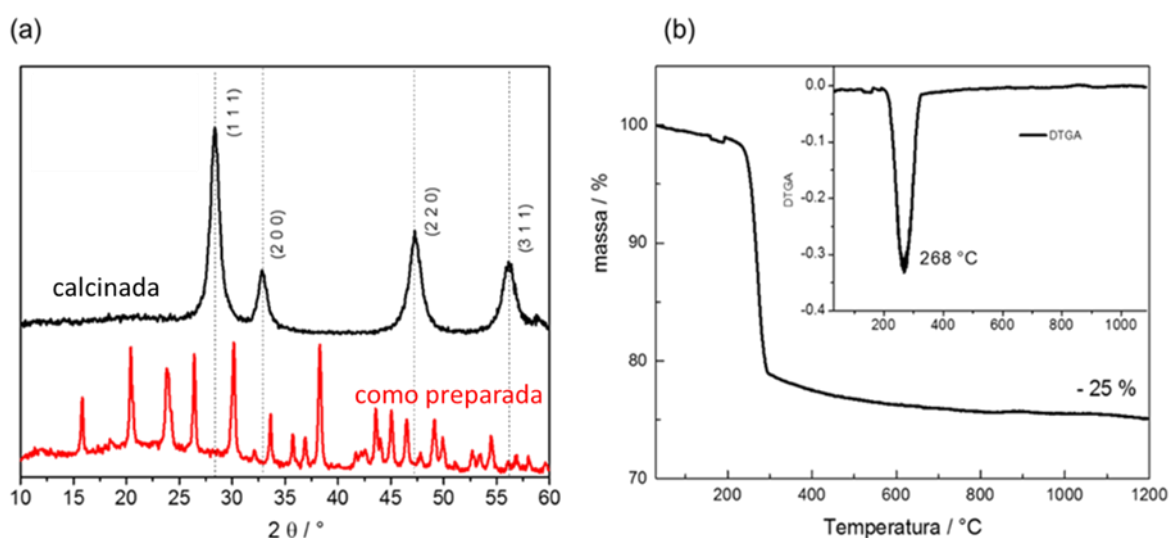
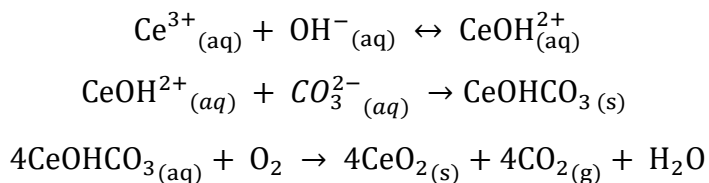


Figura 50. (a) Difractogramas de raios X da amostra de céria *bottom-up* em béquer com agente precipitante NaHCO_3 a 90°C por 1 h, como preparada e após calcinação a 500°C . (b) Análise termogravimétrica com a curva derivada inserida, da amostra de céria como preparada.

Análise termogravimétrica da amostra como preparada foi realizada, entre a temperatura ambiente e 1200°C , sob fluxo de ar sintético (Figura 50b). A primeira perda de massa ocorre de maneira gradual (2% de perda de massa) até $\sim 250^\circ\text{C}$ e é relacionada com a perda de água absorvida da amostra. Entre 260 e 350°C é observada uma perda de massa significativa, $\sim 23\%$. Essa perda de massa é atribuída à decomposição do CeOHCO_3 e está de acordo com o valor teórico (22%) calculado para a reação de decomposição do hidroxicarbonato de cério a óxido de cério. Pela derivada da curva de TGA observa-se que essa decomposição ocorre a 268°C . Portanto, a calcinação do material em temperaturas acima de 300°C é suficiente para a obtenção do óxido de cério, conforme pode ser observado no resultado obtido por DRX.

A partir dos resultados de DRX e TGA pode-se inferir que na síntese *bottom-up* em béquer, utilizando NaHCO_3 como agente precipitante, a céria é produzida de acordo com as seguintes reações:



A Ce^{3+} tem forte afinidade com OH^- formando grupos $\text{Ce}(\text{OH})^{2+}$ que tendem a se ligar aos ânions CO_3^{2-} levando à formação do precipitado CeOHCO_3 em soluções supersaturadas [112]. Com a calcinação do CeOHCO_3 em atmosfera de ar, o precursor é finalmente oxidado à CeO_2 .

As imagens de MET mostradas na Figura 51 das amostras de céria sintetizadas a 90°C por 1 h evidenciam a estrutura de fitas bem definidas, com dimensões média de largura $0,7\ \mu\text{m}$, comprimento entre 10 e $5\ \mu\text{m}$ e espessura entre 50 e 10 nm. Também foi possível observar a presença de poros na superfície das fitas. O padrão de difração de elétrons (SAED) da área indicada na imagem de transmissão indica que a fita produzida é monocristalina, com pontos bem definidos que refletem uma estrutura cristalina ordenada.

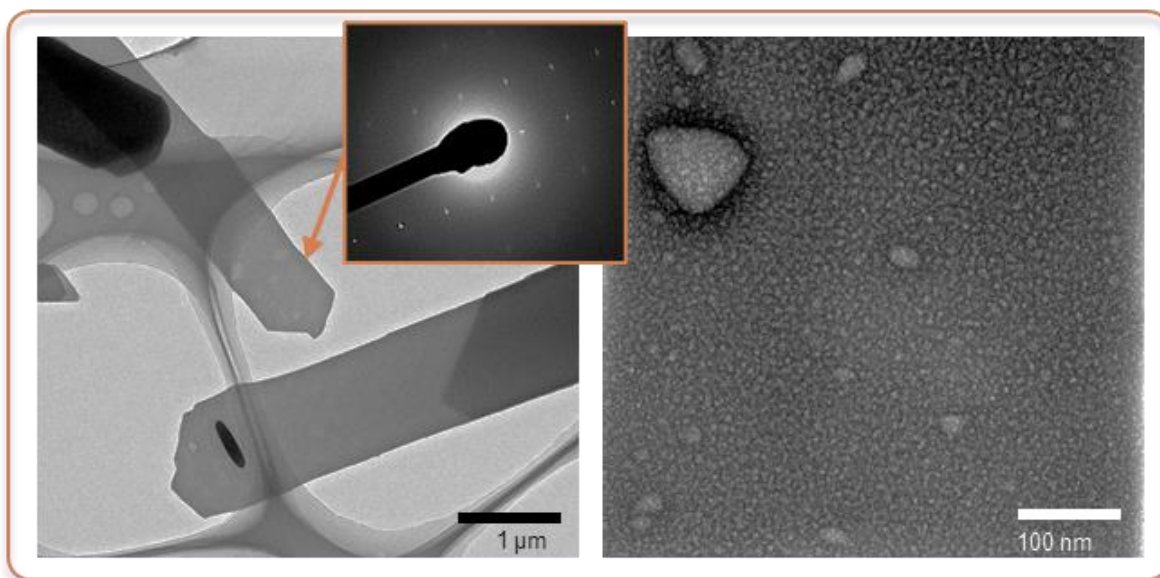


Figura 51. Imagens de MET da amostra de céria por síntese *bottom-up* em béquer com agente precipitante NaHCO_3 a 90°C por 1 h.

Para avaliar a porosidade da amostra de céria sintetizada a 90 °C por 1 h, realizou-se a análise de adsorção de nitrogênio. A Tabela 4 apresenta os resultados da análise das isotermas obtidas, sendo a área superficial analisada por meio do método BET e o volume total de poros calculado pelo ajuste das isotermas ao modelo de adsorção nLDFT (*non-Local Density Function Theory*). Surpreendentemente, o processo de calcinação aumenta significativamente a área superficial das amostras, de ~ 2,8 para 110,4 m².g⁻¹. O volume total de poros na amostra calcinada dobrou em relação à amostra como preparada, o que pode justificar esse aumento na área superficial. Este aumento pode estar relacionado à decomposição do hidroxicarbonato de cério à óxido de cério, que ocasiona a produção de novos poros na superfície do material. Comportamento semelhante foi relatado para morfologias de esferas e bastões de céria [113], onde um significativo aumento da área de superfície específica, bem como o volume dos poros, foi atribuído à quebra das ligações de hidrogênio entre as unidades estruturais, com início da cristalização proporcionada pelo tratamento térmico de calcinação.

Tabela 4. Análise de adsorção gasosa da amostra de céria sintetizada em béquer a 90 °C/1 h como preparada e após calcinação.

Amostra	BET (m ² .g ⁻¹)	Volume total de poro (cm ³ .g ⁻¹)
como preparada	2,79 ± 0,02	0,06
calcinada	110,42 ± 0,1	0,12

Para verificar se o tratamento térmico provoca alteração na morfologia das amostras, análises de microscopia eletrônica de varredura foram conduzidas para a amostra antes e após o processo de calcinação.

A Figura 52 apresenta as imagens de MEV obtidas para as amostras antes e após calcinação a 500 °C por 1 h. As imagens evidenciam que a morfologia não é significativamente alterada pela calcinação a 500 °C, sendo mantida a estrutura 2D do tipo fitas, porém é possível observar a diferença nas superfícies das amostras, que antes da calcinação era mais lisa e uniforme, e após a calcinação apresenta alguma rugosidade e, possivelmente, certa porosidade superficial. Essa diferença da superfície pode estar relacionada ao aumento da porosidade e da área superficial BET discutido anteriormente.

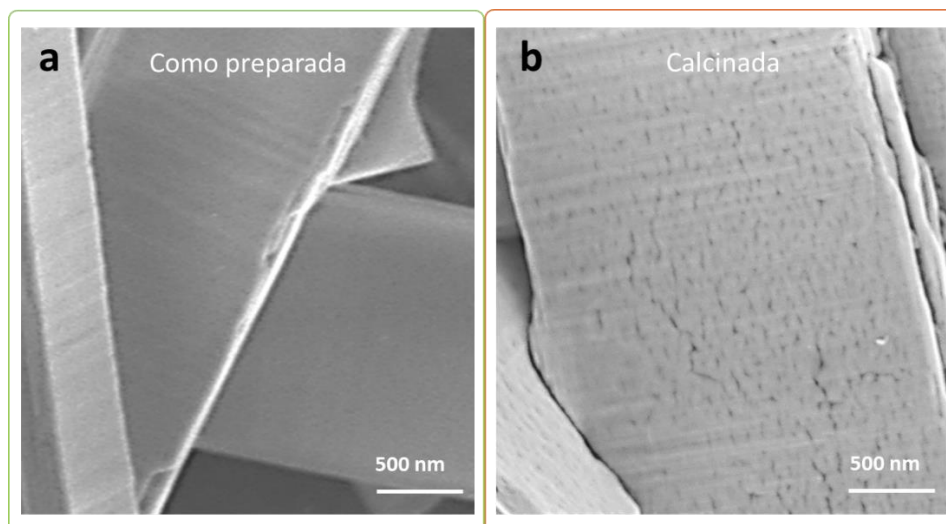


Figura 52. Imagens de MEV da amostra de céria sintetizada em béquer a 90 °C por 1 h antes (a) e após (b) calcinação a 500 °C por 1 h.

As sínteses de céria por precipitação foram estendidas para as soluções sólidas de céria-10% mol gadolínio. O efeito da adição do dopante (Gd_2O_3) na morfologia do material obtido foi avaliado. A Figura 53 apresenta as imagens comparativas das amostras sintetizadas pelo método de precipitação com $NaHCO_3$, em temperatura ambiente. A amostra de gadolínio apresenta fios aglomerados em feixes (“*bundles*”) com tamanhos individuais na faixa de 300 – 500 nm. A amostra de céria dopada com gadolínio resultou em uma morfologia retangular, similar à morfologia da céria apresentada na Figura 47a. Contudo ao dopar a céria com óxido de gadolínio as fitas passam a apresentar uma distribuição de tamanhos mais larga, com partículas variando entre centenas de nanômetros até 20 μm de comprimento. Análise elementar por EDS foi realizada para a amostra de CGO, confirmando a introdução de 10% mol de Gd_2O_3 na amostra de céria.

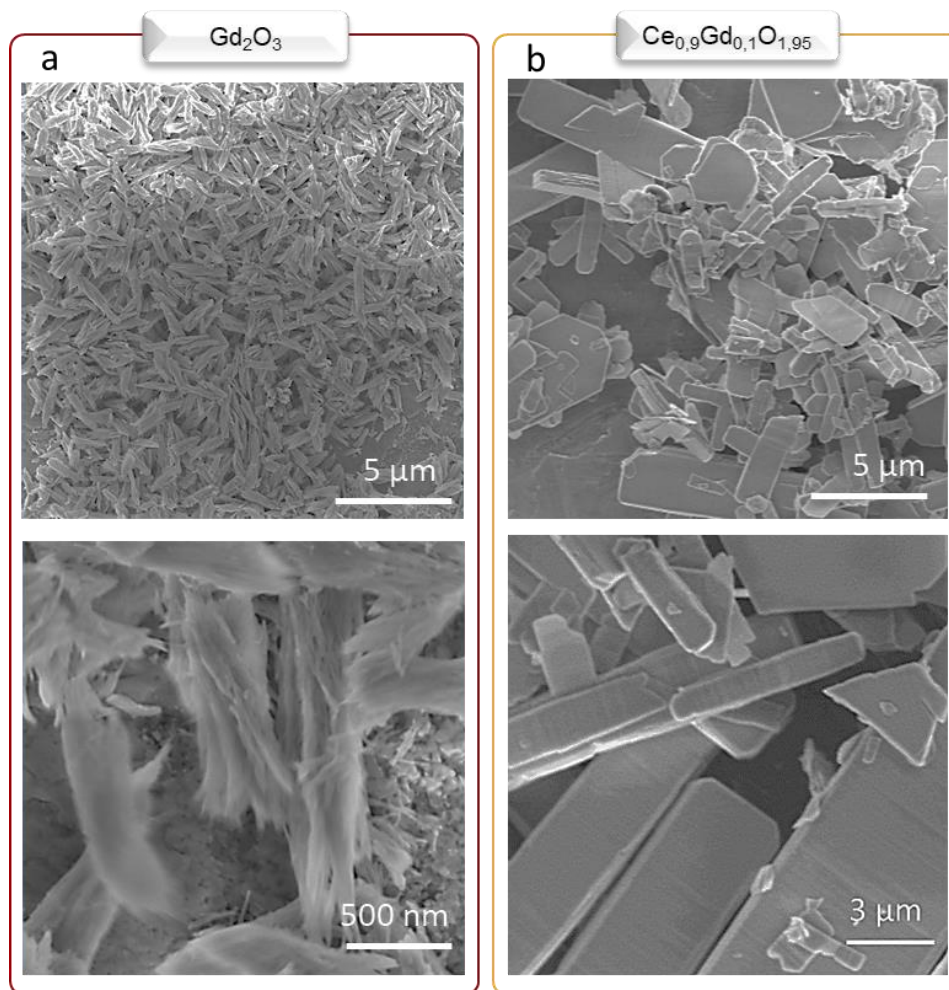


Figura 53. Imagens de MEV das amostras produzidas por síntese *bottom-up* em béquer com agente precipitante $NaHCO_3$ a 25 °C por 1 h. (a) óxido de gadolínio e (b) óxido de cério dopado com gadolínio.

Visando obter um material mais homogêneo, foram realizadas sínteses de CGO utilizando aquecimento a 90 °C, avaliando o tempo de reação e a agitação do sistema. Foram retiradas 10 alíquotas ao longo de um período de 24 h e a Figura 54 apresenta as imagens das amostras coletadas em 1 h de reação e a coletada após 24 h. Para a realização desta análise, a solução de CGO foi preparada com nitratos de cério e gadolínio, e após a adição do agente precipitante, a suspensão obtida foi mantida sob agitação para homogeneizar o sistema durante a primeira hora de reação. As Figura 54a e 54b apresentam imagens de MEV desta amostra, em diferentes magnificações. Em seguida, metade da suspensão foi separada em um frasco de vidro, e foi levada à estufa a 90 °C, permanecendo sem agitação durante as 24 h seguintes. Essa amostra é apresentada na Figura 54c. A outra

metade da suspensão permaneceu na chapa aquecedora com agitação magnética, a 90 °C por 24 h (Figura 54d).

As imagens da Figura 54a mostram que as fitas formadas a 90 °C apresentam uma distribuição de tamanhos mais estreita em relação à amostra sintetizada a 25 °C (Figura 53b). As fitas possuem comprimento médio de 11 μm , ligeiramente menor em relação às fitas de céria produzidas nas mesmas condições (Figura 47c), e largura média de 3 μm , o dobro da largura média observada para a amostra de céria.

Ao prosseguir a reação sem agitação no sistema durante 24 h, ocorre uma aglomeração das fitas em feixes, similares a novelos, com tamanho regulares e comprimento de $\sim 10 \mu\text{m}$. Em contrapartida, mantendo a solução sob agitação durante o mesmo período, as fitas se aglomeram em estruturas menores, com tendência à geometria arredondada, variando entre 1 e 5 μm , com a aparência de aglomerados de folhas de espessura nanométrica. Esses aglomerados por sua vez, se agrupam em estruturas hierárquicas 3D auto-organizadas, do tipo geodo, formado por paredes de nanofolhas compactas, e interior de aglomerados de nanofolhas mais dispersos.

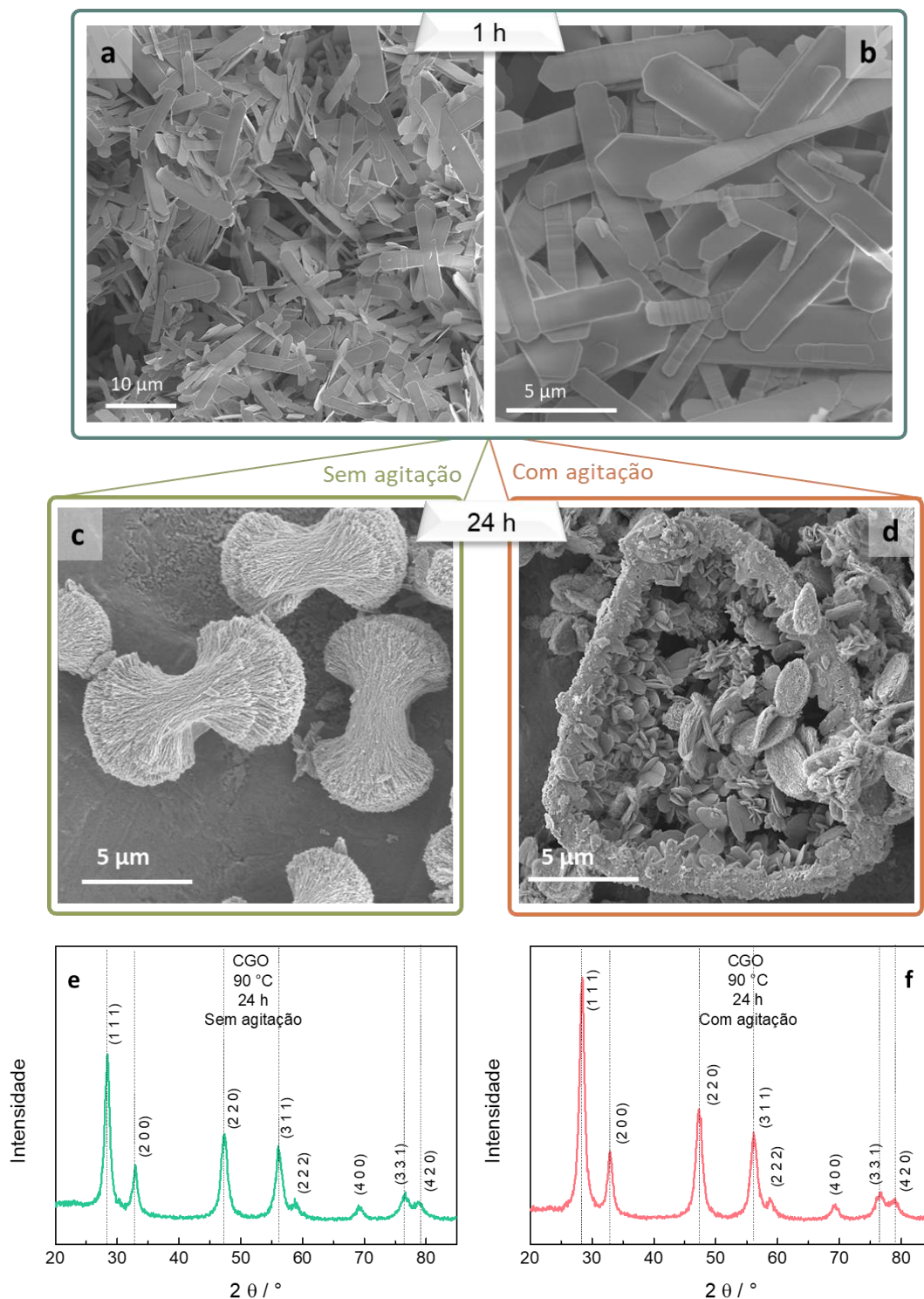


Figura 54. Estudo do tempo de reação e agitação do sistema para síntese de CGO em béquer com agente precipitante NaHCO_3 a 90°C , sendo (a) e (b) imagens de MEV da amostra preparada em 1 h de reação, em diferentes magnificações, (c) amostra preparada em 24 h de reação, em sistema sem agitação e (d) amostra produzida após 24 h de reação em sistema com agitação. Difratogramas de raios X das amostras produzidas sem (e) e com (f) agitação.

Com base nos resultados dos experimentos realizados via síntese *bottom-up* em béquer com adi o do agente precipitante NaHCO_3   proposto um possível mecanismo de forma o das estruturas obtidas, ilustrado esquematicamente na Figura 55.

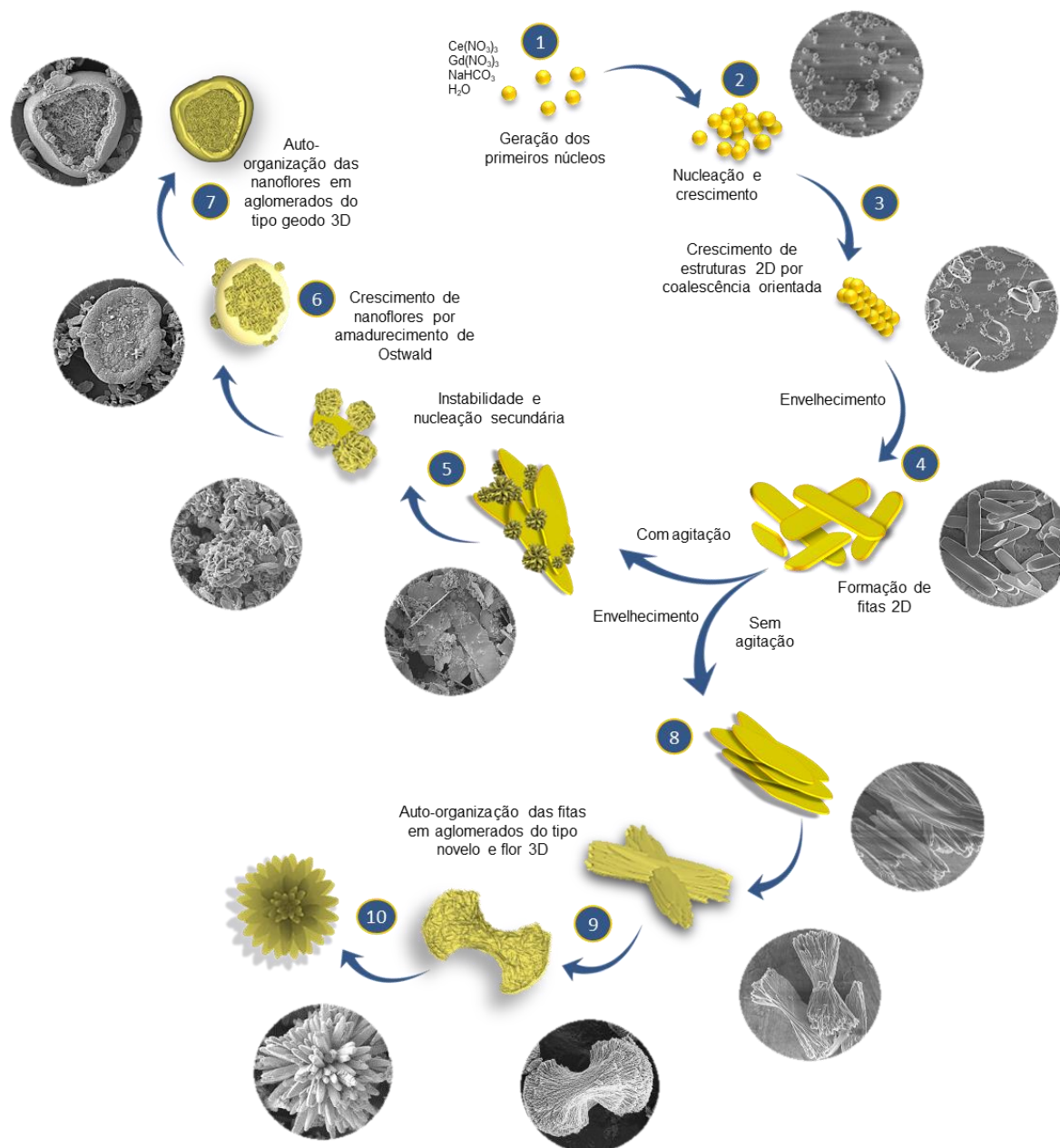


Figura 55. Proposta de rota de crescimento dos novelos, flores e geodos 3D de CGO produzidas pela síntese *bottom-up* em béquer com a utiliza o do agente precipitante NaHCO_3 .

Por meio do imageamento por MEV de alíquotas retiradas em fun o do tempo ao longo dos experimentos foi possível investigar a evolu o das estruturas hierárquicas 3D obtidas neste grupo de amostras. As imagens de MEV no esquema

da Figura 55 não são apresentadas na mesma escala por motivos didáticos, para melhor observação das etapas de crescimento das partículas. As etapas indicadas pelos números na Figura 55 correspondem a:

1. Geração dos primeiros núcleos/aglomerados atômicos na solução dos precursores (nitratos de cério e gadolínio com NaHCO_3).
2. Nucleação de partículas ao se atingir supersaturação da solução e crescimento por amadurecimento de Ostwald: as partículas esféricas formadas que atingem o valor de raio crítico passam a crescer através do consumo de reagentes e agregação dos aglomerados atômicos formados.
3. Crescimento de estruturas do tipo fitas através do mecanismo de coalescência orientada, resultante da interação partícula-partícula, pela auto-organização de partículas que apresentam orientações de planos cristalográficos em comum, favorecendo o crescimento da estrutura em formato 2D para minimizar a energia superficial.
4. Formação de fitas, com homogeneidade de distribuição de tamanhos, que passam a interagir entre si em função da agitação utilizada durante a etapa de envelhecimento.
5. No envelhecimento sob agitação, ocorre o processo de nucleação secundária, com formação de novas partículas pela quebra e redissolução das partículas maiores (forma de fitas). A agitação do sistema faz com que as partículas 2D se agreguem formando estruturas do tipo flores compostas por nanofolhas.
6. As estruturas 3D tipo flores crescem por amadurecimento de Ostwald, e se aglomeram em estruturas microscópicas com forma de geodo.
7. Os geodos formados crescem, com tendência a fechar a estrutura aberta e formar esferas microscópicas, com paredes formadas por nanofolhas altamente agregadas, e interior formado por nanoflores.
8. No envelhecimento estático (sem agitação), a energia do sistema é menor e as fitas tendem a se aglomerar em forma de feixes de fitas.
9. Os feixes se tornam mais densos em função do tempo de envelhecimento, com mais fitas sendo agregadas à estrutura.

10. Com o aumento do tempo de envelhecimento sem agitação aumenta-se as chances de as fitas interagirem entre si para se auto-organizarem em estruturas microscópicas em forma de novelos, que posteriormente crescem formando estruturas circulares do tipo flores.

5.1.2.2.3. Grupo E – Agente Estabilizante (SBB-E)

O terceiro grupo de amostras das sínteses *bottom-up* em béquer utilizou um agente estabilizante (E) em conjunto com o agente de nucleação e precipitante. A avaliação dos resultados obtidos nas sínteses anteriores foi essencial para o desenvolvimento das sínteses do Grupo E. Neste experimento, foi realizada a precipitação de CGO com o agente precipitante NaHCO_3 após estabilização da solução de partida com etileno glicol (EG). A solução de partida foi preparada conforme procedimento experimental da amostra SBB-N-0 (síntese *bottom-up* em béquer com agente de nucleação HMTA, mostrada na Figura 40a): as soluções de nitrato de cério e nitrato de gadolínio foram misturadas com a solução de HMTA, e a mistura foi envelhecida a ~ 10 °C durante quatro dias. Optou-se pela realização desta etapa pois o envelhecimento em baixa temperatura mostrou-se importante para a formação de núcleos homogêneos, como mostrado na Figura 39 e formação de estruturas 2D como apresentado na Figura 40. Após o envelhecimento, EG foi adicionado sob agitação magnética em temperatura ambiente, com intuito de estabilizar os núcleos formados e controlar o crescimento em diferentes direções, evitando a aglomeração e crescimento polidisperso das partículas. A solução incolor resultante foi então aquecida a 90 °C e após estabilização da temperatura, o agente precipitante NaHCO_3 foi adicionado. A solução permaneceu em agitação magnética a 90 °C por 1 h, e então o precipitado branco formado foi centrifugado e lavado com água deionizada. A Figura 56a mostra fotografias da solução durante as etapas da síntese e as imagens de MEV do CGO obtido por essa rota sintética são mostradas na Figura 56b e 56c.

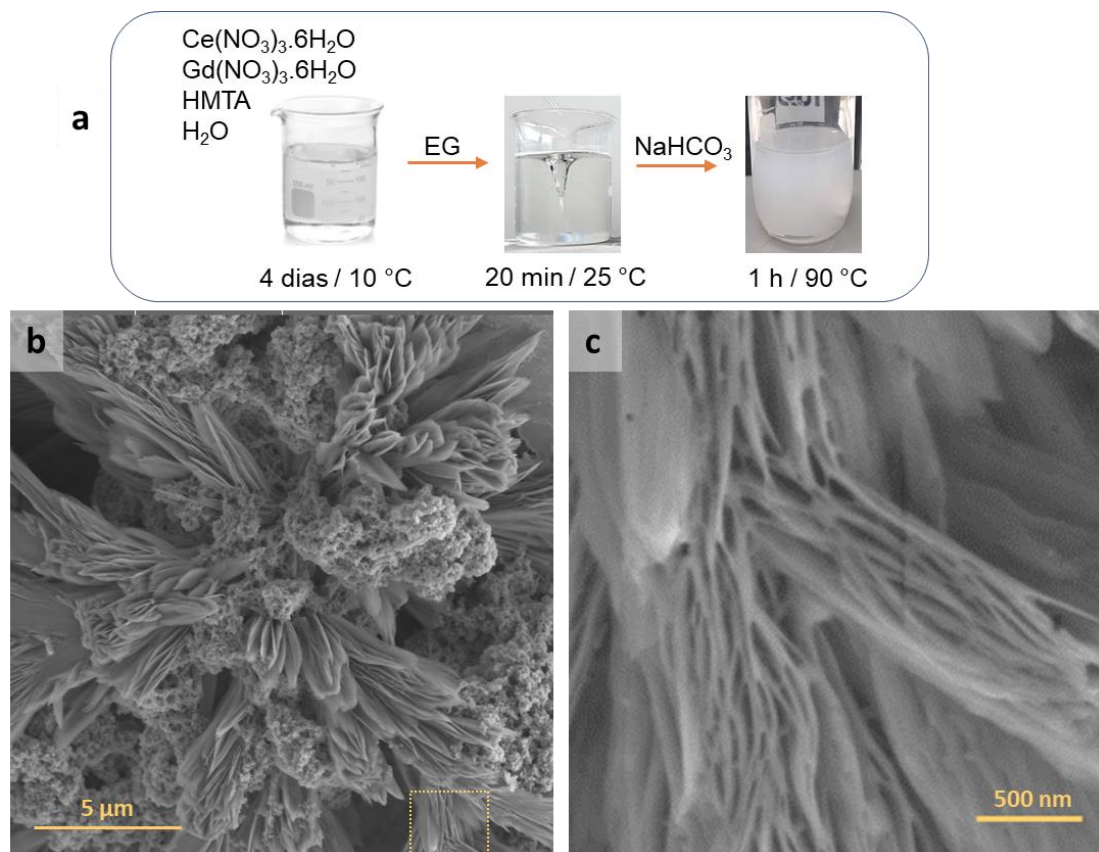


Figura 56. (a) Esquema da síntese de CGO por síntese *bottom-up* em béquer com utilização de agente de nucleação HMTA, estabilizante EG e precipitante NaHCO_3 com fotografias das principais etapas e (b, c) imagens de MEV do CGO obtido.

Pela imagem de MEV mostrada na Figura 56b constata-se que essa rota sintética produziu estruturas de CGO heterogêneas, constituídas por placas alongadas e aglomerados sem forma definida. Pela ampliação da região destacada, apresentada na Figura 56c, é visível a sobreposição dessas placas, com espessura média de $\sim 20\ \text{nm}$.

Com base nos resultados experimentais obtidos durante este trabalho de doutorado é possível sugerir que a utilização de carbonatos como agente precipitante leva à formação de estruturas micrométricas de CGO. Como o objetivo final do trabalho se concentrou na obtenção de estruturas nanométricas de CGO 2D para a produção de camadas de barreira de difusão finas e densas, a síntese SBB-E foi repetida, utilizando o agente precipitante NaOH , que se mostrou promissor para obtenção de nanofolhas de CGO no teste apresentado na Figura 45.

A Figura 57a mostra o esquema de síntese SBB-E utilizando NaOH como agente precipitante. Após o envelhecimento da solução de partida (nitratos de cério e gadolínio e HMTA) por 4 dias a 10 °C, EG foi adicionado. A solução de NaOH foi gotejada lentamente ($0,05 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$), sob agitação vigorosa para diminuir os gradientes de concentração, durante aproximadamente 30 min, em temperatura ambiente. Conforme a solução de NaOH é adicionada, o pH da solução aumenta de 6,9 para 12,4 e a solução torna-se turva, passando de incolor para marrom translúcido, e ao final, a solução torna-se opaca. Após a adição do NaOH a amostra foi dividida em três partes. Uma parte foi envelhecida sob agitação magnética a 25 °C por 24 h, outra permaneceu em estufa a 90 °C por 24 h e a última parte foi tratada em autoclave a 90 °C por 24 h. As fotografias da Figura 57a mostram que os precipitados produzidos apresentam uma significativa diferença em sua coloração. Em temperatura ambiente e em autoclave o precipitado formado é amarelo e em estufa o material produzido é roxo. Após lavagem e secagem dos precipitados em temperatura ambiente, os três produtos são amarelos claros. Essa mudança de cores pode estar relacionada com mudanças químicas que ocorrem durante a síntese de materiais à base de céria. Precipitados roxos são atribuídos à formação de espécies intermediárias, como $\text{Ce}(\text{OH})_3$ [114]. Conforme a Ce^{3+} é oxidada à Ce^{4+} o material torna-se amarelo. O estado de oxidação Ce^{3+} é menos estável ao ar ou em condições alcalinas do que o Ce^{4+} , portanto o $\text{Ce}(\text{OH})_3$ pode facilmente oxidar à CeO_2 [115], durante a etapa de lavagem e secagem devido à exposição ao oxigênio.

As imagens de MEV mostradas na Figura 57 revelam que os materiais produzidos a 25 °C sob agitação em sistema aberto e a 90 °C em autoclave são constituídos por partículas de morfologia aleatória, com elevada aglomeração. Por outro lado, o material formado a partir da síntese em estufa a 90 °C originou nanofolhas de CGO finas e dispersas, conectadas em rede. Dessa forma, pode-se inferir que nas concentrações dos reagentes e temperatura utilizadas nesse estudo, a pressão de vapor formada sobre a solução precursora dentro do reator autoclave dificulta o crescimento das nanopartículas formadas na etapa de nucleação em estruturas com morfologia 2D. O aumento da solubilidade ocasionado pelo aumento da pressão pode propiciar processos de cristalização e recristalização do material,

favorecendo a etapa de nucleação e consequentemente, a formação de partículas com menores dimensões.

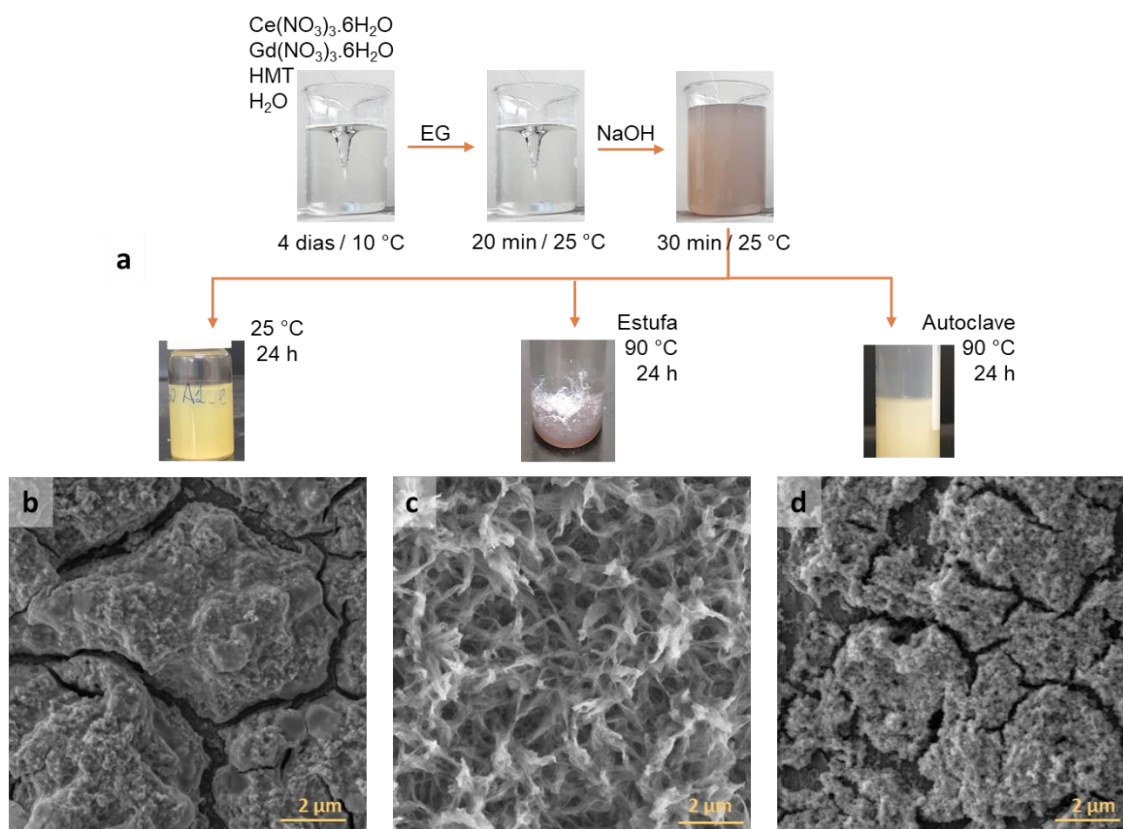


Figura 57. (a) Esquema da síntese de CGO por síntese *bottom-up* em béquer com utilização de agente de nucleação HMTA, estabilizante EG e precipitante NaOH com fotografias das principais etapas e (b, c, d) imagens de MEV do CGO obtido.

Observando atentamente a Figura 57a é possível notar que a solução precipitada em estufa a 90 °C apresenta uma coloração branca na parte superior e roxa na parte inferior, indicando a presença de diferentes materiais, sendo o precipitado roxo o de maior densidade. Uma imagem ampliada desta amostra é apresentada na Figura 58a. Sendo assim, a centrifugação da amostra de CGO produzida em estufa a 90 °C por 24 h foi realizada em duas etapas (centrifugação em cascata [116], conforme esquematizado na Figura 58b). A primeira etapa utilizou menor velocidade de rotação por minuto (3000 rpm), a fim de coletar as partículas roxas de maior peso/tamanho, e a segunda, maior velocidade (8000 rpm) para a coleta do material branco mais leve.

A Figura 58c e 58d mostra as imagens de MEV das amostras coletadas (como preparadas) nas diferentes centrifugações. O material coletado em rotação

3000 rpm (Figura 58c) apresenta morfologia de nanofolhas conectadas em rede, homogêneas e dispersas, sem bordas definidas, com todas as suas dimensões na escala nanométrica. Esta amostra recebeu o código SBB-E-3k. As nanofolhas produzidas por esta rota apresentam forma bastante diferente das morfologias 2D produzidas pelas sínteses anteriores com adição apenas de agente de nucleação (grupo N) e de precipitante (grupo P). As amostras do grupo N, embora apresentaram forma de nanofolhas em um determinado estágio da síntese (Figura 44, estágio 4), possuem a tendência de auto-organização em estruturas 3D circulares do tipo “flores” em todas as condições estudadas, não configurando, portanto, uma síntese direta para a obtenção de nanofolhas dispersas, já que para isso uma etapa de esfoliação se faz necessária. Já as estruturas obtidas pelas sínteses do grupo P apresentaram forma de fitas com dimensões na escala micrométrica.

Sínteses por coprecipitação utilizando NaOH são comuns para a produção de nanoestruturas de céria. Estudos hidrotermais utilizando diferentes concentrações de NaOH e de nitrato de cério [47] observaram que a utilização de baixas concentrações de NaOH (0,01 M) leva a formação de nanooctaedros em temperaturas entre 100 e 180 °C. Por outro lado, ao utilizar elevadas concentrações de NaOH (6-9 M) são obtidos nanobastões de céria em baixas temperaturas (100 °C) e nanocubos em maiores temperaturas (140-180 °C) [47].

A estratégia utilizada na síntese SBB-E foi de diminuir a concentração de $[\text{OH}^-]$ utilizando solução de NaOH mais diluída (0,5 M), e adicionar EG como co-solvente. A utilização do EG em conjunto com o agente precipitante NaOH foi decisiva na estabilização das nanofolhas formadas na etapa de nucleação. Foi observado com o experimento apresentado na Figura 45d que a precipitação com NaOH em condições de temperatura e pressão ambientes levam à formação de nanofolhas organizadas em estruturas 3D de ~ 400 nm de circunferência. Ao estabilizar a solução com EG previamente à adição do NaOH, a organização das nanofolhas em estruturas 3D, promovida pelo agente precipitante, foi inibida. Dessa forma, as estruturas 2D do tipo nanofolhas formadas durante o envelhecimento da solução de nitratos e HMTA em geladeira (conforme amostra SBB-N-0) foram preservadas. O EG é um solvente orgânico com duas hidroxilas em sua estrutura molecular que facilmente se adsorve na superfície do cristal inorgânico produzido

durante a nucleação, através de ligações de hidrogênio, atuando como surfactante, ao inibir o crescimento do cristal na direção do plano em que foi adsorvido, prevenindo a aglomeração e o crescimento das partículas [117].

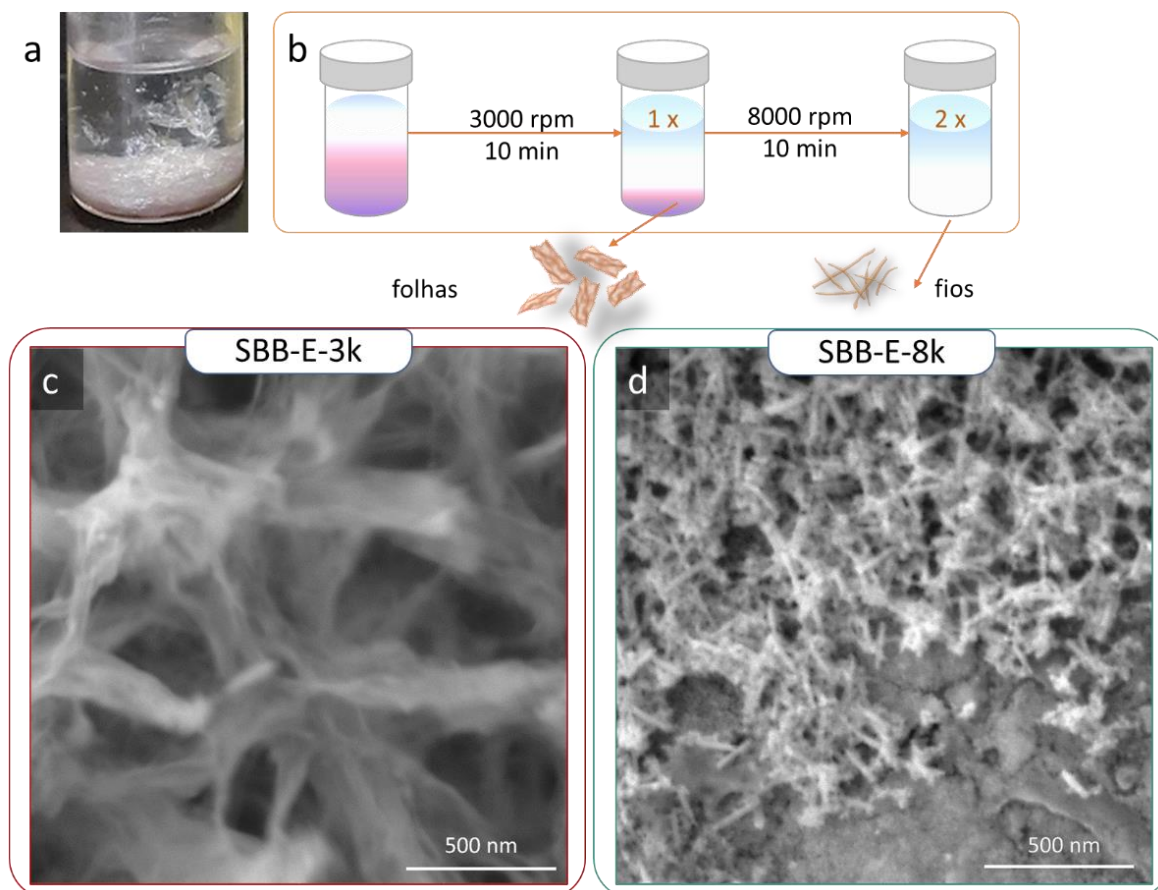


Figura 58. (a) Fotografia da amostra de CGO produzida por síntese *bottom-up* em béquer com agente de nucleação HMTA, agente estabilizante EG e precipitante NaOH, após tratamento a 90 °C por 24 h, evidenciando a formação de duas fases de material precipitado. (b) Esquema representativo da etapa de centrifugação das amostras. Imagens de MEV das amostras coletadas após centrifugação a 3000 rpm (c) e 8000 rpm (d).

A Figura 58d mostra a imagem da amostra coletada com maior rotação, que recebeu o código SBB-E-8k. É possível observar que este material é composto por estruturas com formato de fios/bastões com dimensões típicas de 55 nm de comprimento e 7 nm de largura, e são menores que as dimensões observadas para as nanofolhas SBB-E-3k. Uma análise mais detalhada da estrutura dessas amostras foi realizada por meio de experimentos de MET mostrado na Figura 61.

A amostra SBB-E-3k foi caracterizada como preparada por análise termogravimétrica (TG) e difração de raios X. A Figura 59a apresenta a curva de

TGA e sua derivada (DTG). É possível observar que durante o aquecimento até 1200 °C a amostra tem perda de massa de ~ 13%, sendo que a maior perda (~ 10%) ocorre na faixa entre 50 °C e 200 °C, e é atribuída a volatilização da água absorvida. Essa perda de massa total é bastante inferior às apresentadas pelos materiais precipitados pelos outros agentes precipitantes (35% para o K_2CO_3 e 25% para o $NaHCO_3$), sugerindo que essa rota de síntese produz um material com menos intermediários da reação. A perda de massa característica da transição do hidroxicarbonato de cério à óxido de cério, que ocorre entre 270 – 360 °C não foi observada.

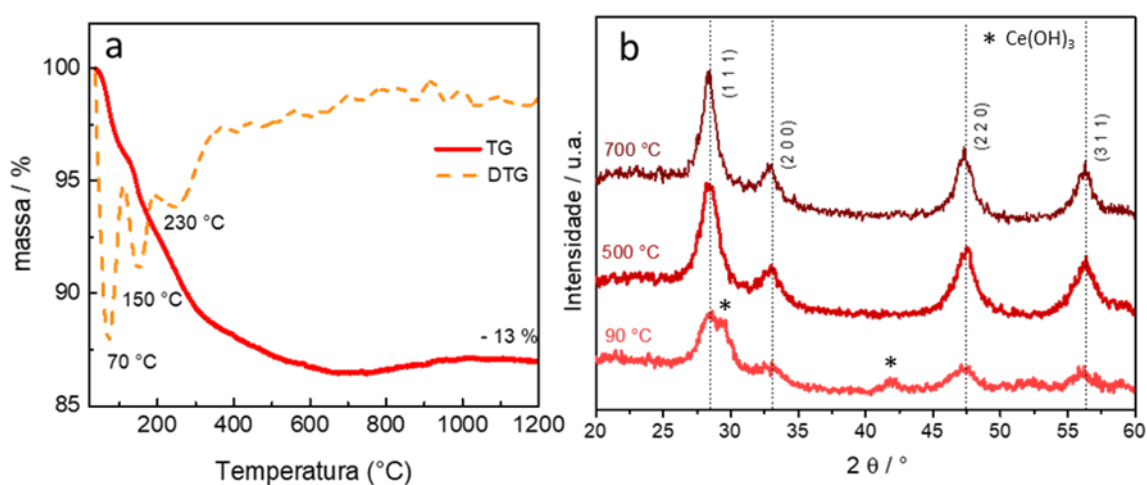


Figura 59. (a) Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) da amostra SBB-E-3k como preparada e (b) difratogramas de raios X da amostra tratada em diferentes temperaturas.

Os difratogramas de raios X (Figura 59b) mostram os picos característicos da céria cúbica de face centrada, correspondente aos planos (111), (200), (220), (311), indexados no difratograma e correspondem à ficha cristalográfica do CGO (JCPDS 75-0161), confirmando que o material produzido por essa rota sintética produz óxido de cério dopado com gadolínio. Entretanto, a 90 °C o material produzido também apresenta picos relativos ao $Ce(OH)_3$, intermediário da reação, indicado no difratograma. Pelas mudanças de coloração apresentadas pela solução durante a reação, a presença de $Ce(OH)_3$ era esperada. Lin et al. [118] estudaram a obtenção de CeO_2 utilizando nitrato de céria e $NaOH$, utilizando diferentes razões entre Ce^{3+}/OH^- e observaram a formação de $Ce(OH)_3$ precipitado como intermediário de reação, que é oxidado à céria através do aumento da temperatura utilizando tratamento em autoclave.

Os difratogramas das amostras tratadas a 500 e 700 °C apresentam apenas picos característicos do CGO. Um ponto a se destacar nos difratogramas é que os tamanhos médios de cristalito, calculados pelo pico de maior intensidade (111), não apresentam uma alteração significativa entre as temperaturas apresentadas, como usualmente relatado em síntese de óxidos metálicos, onde ao se aumentar a temperatura de calcinação, os tamanhos de cristalito/partículas são aumentados. A amostra seca em estufa possui tamanho médio de cristalito de ~ 4 nm, e as amostras calcinadas a 500 e 700 °C têm tamanho de ~ 5,5 nm, e ~ 6,8 nm, respectivamente.

As amostras calcinadas a 500 °C foram investigadas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e imagens representativas de cada são apresentadas na Figura 60. A amostra SBB-E-3k apresenta uma rede de folhas interconectadas e sobrepostas, dificultando a medida das dimensões das nanofolhas. O processo de calcinação parece não ter modificado significativamente a morfologia da amostra. A ampliação da região delimitada mostra que a morfologia de nanofolha expõe preferencialmente o plano (111), correspondente à distância de 0,31 nm medida entre as franjas de interferência. Nas imagens da amostra SBB-E-8k é possível observar a morfologia de fios/bastões, claramente formados por partículas esféricas de ~ 4 nm. Um possível mecanismo de crescimento dos nanofios é através de coalescência orientada, mecanismo no qual as partículas esféricas se alinham e crescem preferencialmente em um plano, dando origem a estruturas alongadas como os fios observados [119]. Pela ampliação da região delimitada nota-se que a morfologia de fios exhibe os planos (111) e (220), cuja distância interplanar correspondente é de 0,19 nm, como indicado na Figura 60.

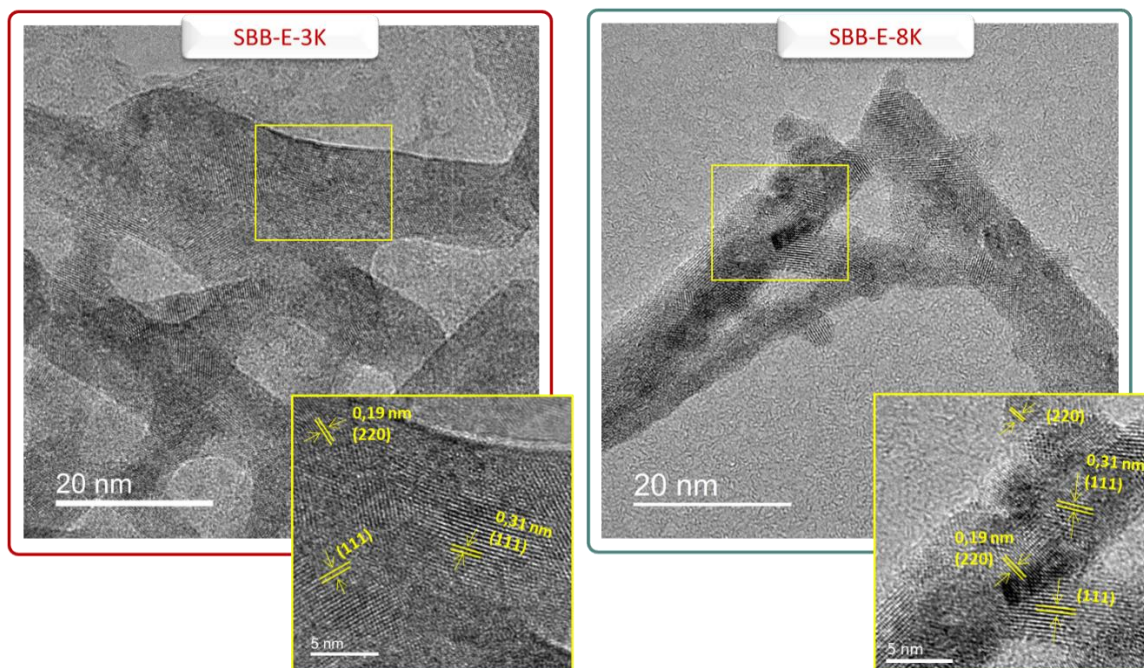


Figura 60. Imagens de HRTEM das amostras SBB-E-3k e SBB-E-8k produzidas por síntese *bottom-up* em béquer com a utilização de agente de nucleação HMTA, agente estabilizante EG e agente precipitante NaOH.

A morfologia da amostra SBB-E-8k foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão-varredura (METV), e as imagens são apresentadas na Figura 61. As imagens apresentadas na Figura 61a, 61b e 61c são referentes ao material como preparado, as imagens da Figura 61e, 61f e 61g são referentes ao material calcinado a 500 °C.

A amostra SBB-E-8k como preparada apresenta fios de comprimento médio de ~ 55 nm e espessura de 7,5 nm. Os anéis de difração de elétrons dos padrões SAED apresentados para a amostra antes e depois da calcinação são referentes à estrutura cristalina do tipo fluorita, indicando que a amostra é cristalina mesmo na baixa temperatura de síntese utilizada (90 °C). Após calcinação ocorreu a diminuição do comprimento dos fios para ~ 26 nm e a espessura para 6 nm, representando uma retração volumétrica de ~ 68%. Além da retração mencionada, o processo de calcinação favoreceu a aglomeração das partículas e maior dispersão de tamanhos.

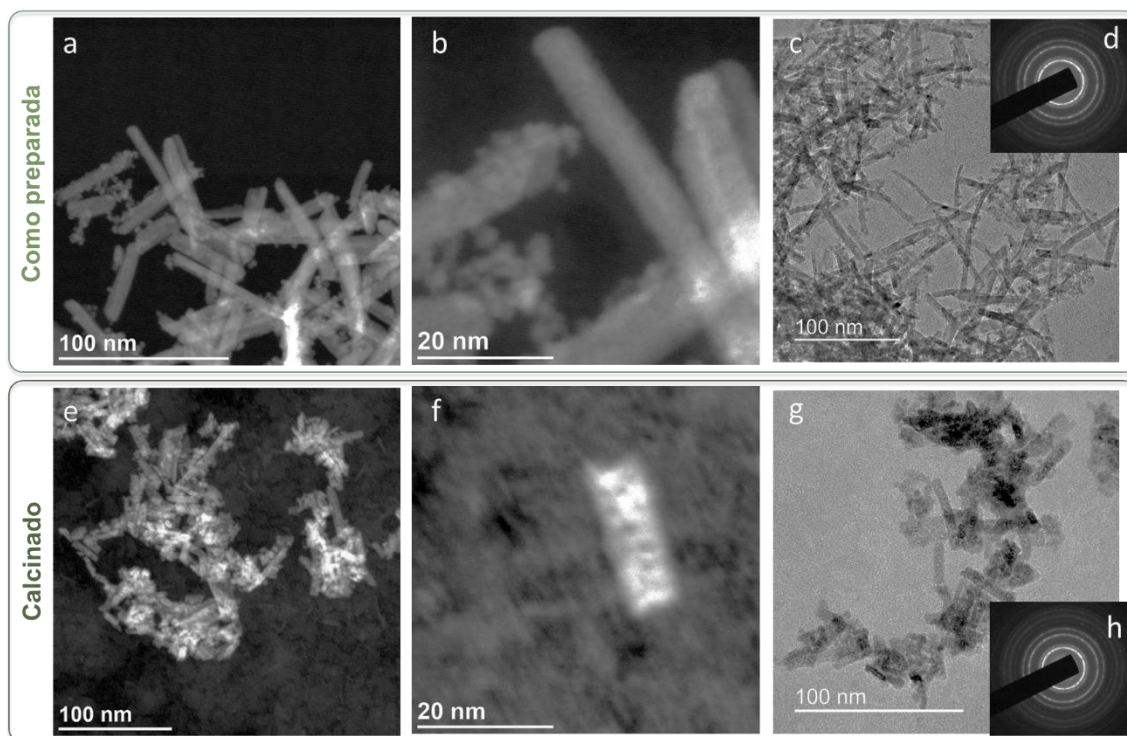


Figura 61. Imagens de MET da amostra SBB-E-8k produzida por síntese *bottom-up* em béquer com a utilização de agente de nucleação HMTA, agente estabilizante EG e agente precipitante NaOH. As imagens em (a) são referentes à amostra como preparada e em (b) à amostra calcinada.

Mapeamento elementar por EDS acoplado ao METV foi realizado para a amostra SBB-E-8k como preparada e é apresentado na Figura 62.

A partir do mapeamento por EDS foi possível confirmar os teores de Ce e Gd na amostra SBB-E-8k de acordo com os valores nominais. De acordo com o mapa, o Gd está uniformemente disperso e não foi observada região de maior densidade que sugira segregação do Gd.

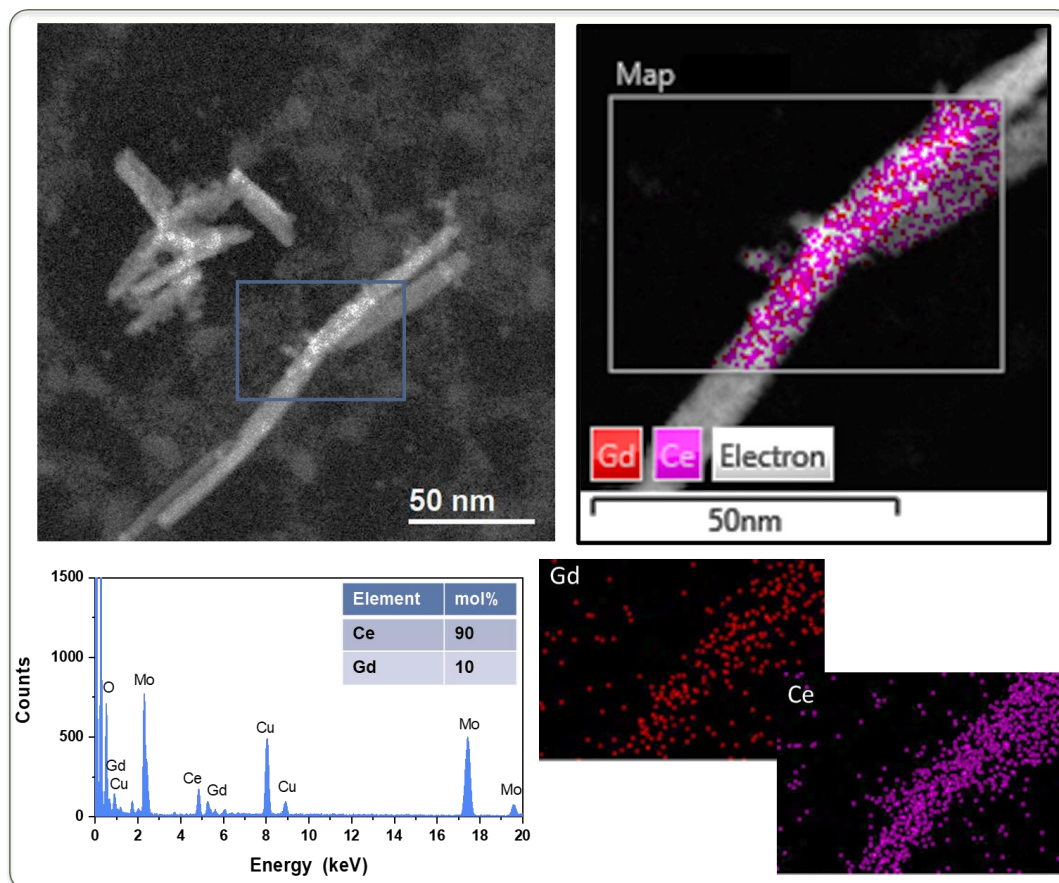


Figura 62. Mapeamento de EDS obtido por METV da amostra SBB-E-8k como preparada.

O mecanismo de formação das nanofolhas e nanofios produzidos pelo método *bottom-up* em béquer com agente estabilizante necessita de experimentos adicionais para ser estabelecido. Análises com alíquotas em função do tempo de reação podem revelar como as morfologias são desenvolvidas. O processo de formação de fios/folhas ainda não é completamente compreendido e não há um consenso sobre seu mecanismo [114]. Dois mecanismos principais têm sido propostos recentemente para explicar a formação dos nanofios e nanofolhas produzidos em uma mesma síntese: (i) como já discutido na Figura 60, nanopartículas com planos coerentes podem coalescer em uma direção preferencial, dando origem à estruturas alongadas dos nanofios 1D, que podem sofrer uma segunda etapa de crescimento por coalescência e através da agregação dos fios orientados produzir nanofolhas [120] ou (ii) nanofolhas são produzidas inicialmente e a fim de minimizar a energia superficial ocorre o enrolamento destas em nanobastões e nanotubos [121].

Sendo assim, os resultados apresentados nesta seção evidenciam que as condições de síntese adotadas para obtenção de céria e CGO são determinantes na produção de diferentes morfologias. Através desse estudo sistemático, diferentes morfologias de CGO foram produzidas e uma nova metodologia de síntese foi desenvolvida, produzindo nanofolhas de CGO pela primeira vez. Esta rota sintética é simples, barata e acessível e permite produzir nanofolhas de CGO homogêneas, ultrafinas e dispersas, com elevado rendimento (~ 80%).

5.2. Avaliação de nanoestruturas de CGO como camada de barreira de difusão

A utilização dos materiais sintetizados como camadas funcionais em dispositivos de estado sólido requer desenvolvimento de técnicas de processamento. A proposta de utilizar nanoestruturas de CGO com morfologia 2D para a produção de camadas de barreira de difusão entre o eletrólito de YSZ e o catodo de LSCF se baseia na hipótese de que esta morfologia possa facilitar o processo de sinterização do CGO, resultando em um material mais denso em menores temperaturas, se comparado ao material comercial usualmente utilizado, composto por partículas de forma aleatória. A presença de poros na microestrutura da camada de barreira pode facilitar a difusão de cátions entre o eletrólito e o catodo, ocasionando a formação de fases resistivas nesta interface. Desta forma, é desejável que a camada de barreira apresente uma elevada densidade, contribuindo para a proteção química da célula, além de promover uma boa condutividade iônica.

A fim de avaliar a sinterabilidade de diferentes nanoestruturas sintetizadas, análises de dilatométrica foram conduzidas entre a temperatura ambiente e 1400 °C, em atmosfera de ar sintético. A técnica de dilatométrica permite o estudo da cinética de sinterização através da medida das mudanças dimensionais que ocorrem em corpos cerâmicos compactados, durante um ciclo de aquecimento/resfriamento [122]. Os dados obtidos a partir dessa análise permitem definir as condições adequadas para a obtenção de materiais com a densidade desejada.

As amostras de CGO sintetizadas pelo método *bottom-up* com utilização de agente precipitante NaHCO_3 a 90 °C por 1 h, SBB-P-90-1 (fitas), e com a utilização de agente de nucleação, estabilizante e precipitante NaOH, SBB-E-3k (nanofolhas)

e SBB-E-8k (nanofios), foram selecionadas para este estudo. As amostras foram escolhidas devido às morfologias 2D (nanofolhas e nanofitas) e 1D (nanofios). Para comparação, a amostra sintetizada pelo método *top-down* em refluxo (STR) sem utilização de SDS, apresentada na Figura 29, foi analisada, pois tem morfologia irregular e aleatória 3D.

A Figura 63 mostra a retração linear ($\Delta L/L_0$) em função da temperatura, obtida por dilatometria, das amostras selecionadas.

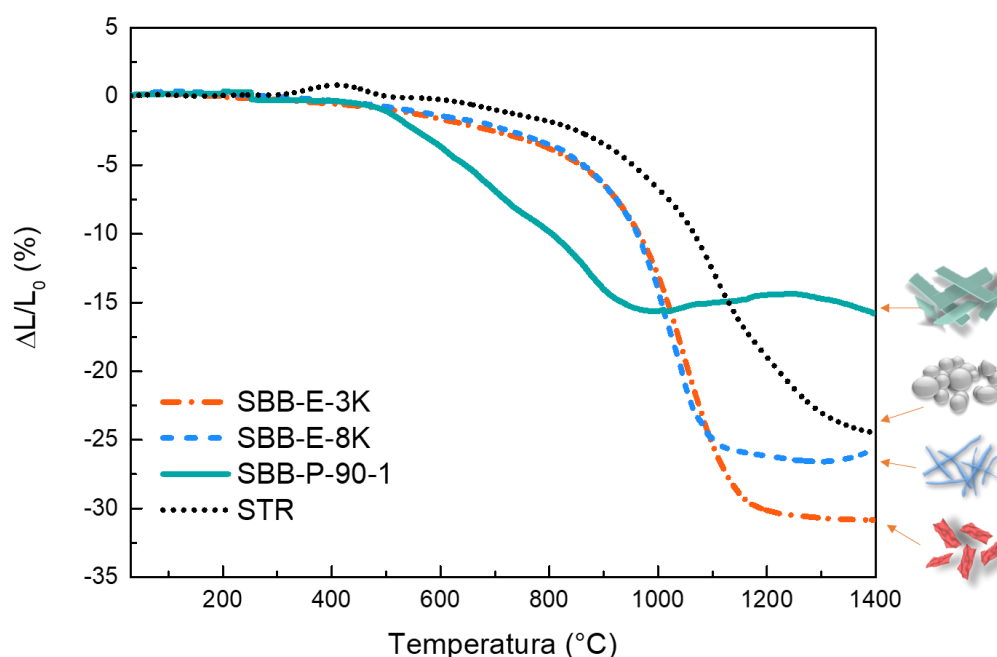


Figura 63. Retração linear obtida por dilatometria das amostras de CGO nanofolha (SBB-E-3k), nanofios (SBB-E-8k), fita (SBB-P-90-1) e aleatória (STR).

Como pode ser observado, a retração linear se desenvolve em temperaturas distintas para cada amostra de CGO. As amostras SBB-E-3k e SBB-E-8k apresentam comportamento semelhante até ~ 1100 °C. Contudo, a amostra SBB-E-3k tem retração linear total maior (31%) em relação à amostra SBB-E-8k (25%). A amostra SBB-P-90-1 inicia o processo de retração em $T \sim 500$ °C, consideravelmente mais baixa que as demais. Esta amostra atinge retração máxima em $T = 970$ °C e uma pequena expansão ($\sim 1\%$) entre 1000 e 1400 °C, quando atinge novamente o máximo de retração de 15,7%. A amostra STR inicia sua sinterização em maiores temperaturas (~ 900 °C), e não atinge os estágios finais de sinterização até a temperatura máxima usada, indicando que esta

morfolgia necessita de maiores temperaturas/tempo para atingir o seu máximo de densificação.

Para melhor analisar os resultados de dilatometria, os valores de retração linear foram convertidos em densidade relativa ($\% \rho_{rel}$) de acordo com a relação [123]:

$$\% \rho_{rel} = \frac{100(L_0/(dL+L_0))^3 \rho_0}{\rho_t}$$

onde L_0 é o comprimento inicial da amostra, dL a variação linear da retração, ρ_t a densidade teórica e ρ_0 a densidade inicial. Assim, os valores de $\% \rho_{rel}$ são apresentados na Figura 64a e as taxas de densificação na Figura 64b.

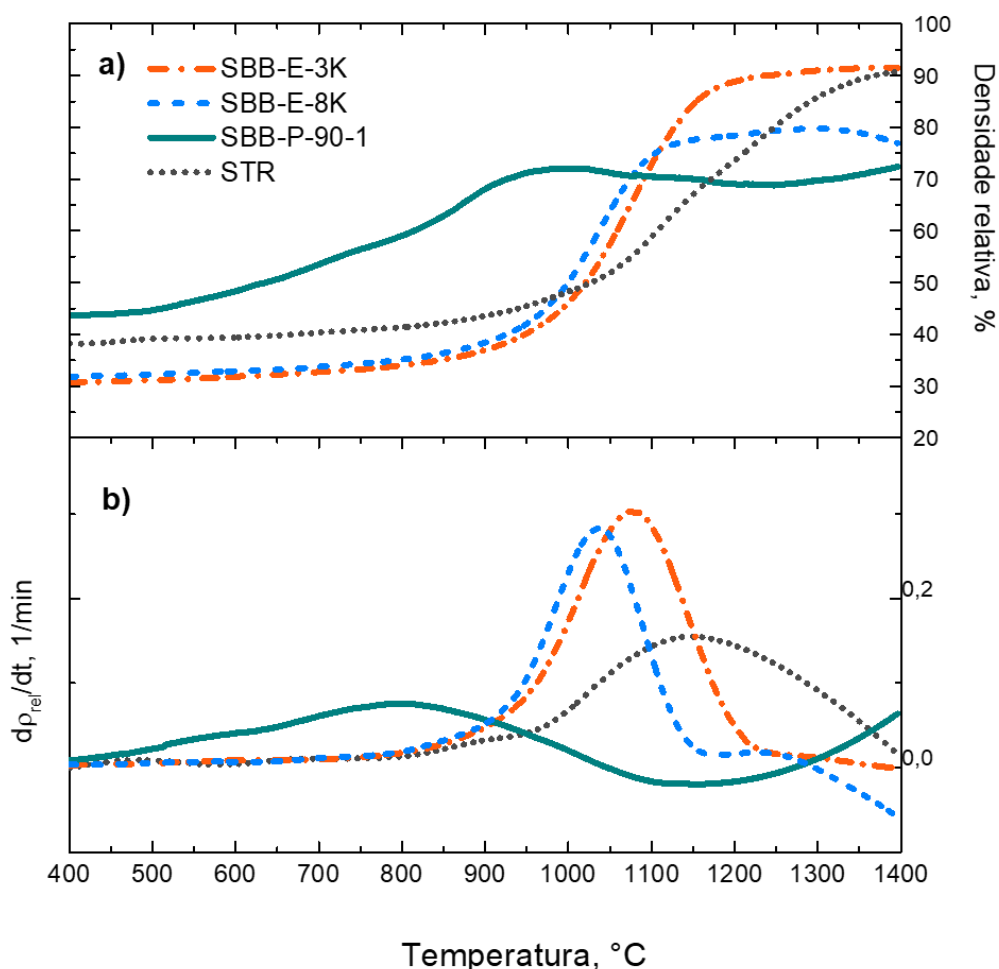


Figura 64. (a) Curvas de densificação e (b) taxa de densificação das amostras de CGO nanofolha (SBB-E-3k), nanofios (SBB-E-8k), fita (SBB-P-90-1) e aleatória (STR).

As densidades a verde dos compactos produzidos com os pós calcinados das amostras SBB-E-3k, SBB-E-8k, SBB-P-90-1 e STR foram calculadas pelo método geométrico, correspondendo a uma densidade relativa aparente em relação ao valor da densidade teórica de 29, 32, 43 e 39%, respectivamente. As diferenças observadas nos valores de densidade a verde são atribuídas às diferenças de empacotamento dos pós que depende da morfologia das partículas, entre outros fatores. Embora a SBB-E-3k apresente menor densidade a verde, esta amostra atinge o maior valor de densidade a 1400 °C (92%), ao contrário do comportamento usualmente observado onde os compactos com menores densidades a verde tendem a permanecer porosos mesmo em elevadas temperaturas [124].

A amostra SBB-E-3k apresenta uma densificação rápida que se inicia a ~ 800 °C e se desenvolve até 1230 °C, quando atinge o estágio final de sinterização, com máximo de atividade a 1080 °C. Já a amostra SBB-E-8k, embora inicie o processo de sinterização na mesma faixa de temperatura que a SBB-E-3k, o estágio final de sinterização ocorre a 1230 °C, com máximo de atividade a 1080 °C e densidade final de 77%. A diferença na atividade de sinterização entre as nanofolhas (SBB-E-3k) e nanofios (SBB-E-8k) pode ser atribuída ao menor empacotamento das partículas 1D em relação às partículas 2D definida pela densidade a verde, pela forma das partículas e pelas diferentes atividades das superfícies resultante do método de síntese. A amostra SBB-P-90-1, que possui o maior valor de densidade a verde, apresenta a menor densidade a 1400 °C (72%). Contudo, a atividade de difusão das partículas da amostra SBB-P-90-1 se inicia em temperaturas mais baixas, atingindo seu máximo em ~ 800 °C. O comportamento observado pode ser atribuído à morfologia em fitas porosas e planas, que iniciam o processo de sinterização pela retração individual e pela união entre as fitas, que ocorre de maneira gradual. A leve expansão observada em ~ 1000 °C pode ser devida à eliminação de gases retidos nos poros entre as fitas. A baixa densificação apresentada por este material pode estar relacionada à uma alta estabilidade energética. Por fim, a amostra STR apresenta densidade final de 91%, tendo início da atividade de difusão das partículas em maior temperatura em relação às demais amostras (950 °C) e máximo de atividade em 1160 °C.

Os efeitos da morfologia das nanoestruturas de CGO na microestrutura dos compactos foi analisado por MEV das superfícies das fraturas das amostras (Figura 65). As análises foram realizadas após a dilatometria, ou seja, após tratamento térmico a 1400 °C, sem patamar isotérmico. É possível perceber que ambos os materiais promoveram a formação de uma microestrutura homogênea, constituída por grãos arredondados de aproximadamente 100 nm. Alguns grãos maiores com cerca de 800 nm foram observados na amostra produzida por nanofolhas (Figura 65a). Porosidade elevada foi observada no compacto produzido por nanofios (Figura 65b) e no compacto produzido por nanofitas (Figura 65c). A amostra STR (Figura 65d) apresenta-se mais densa, porém com alguns poros micrométricos.

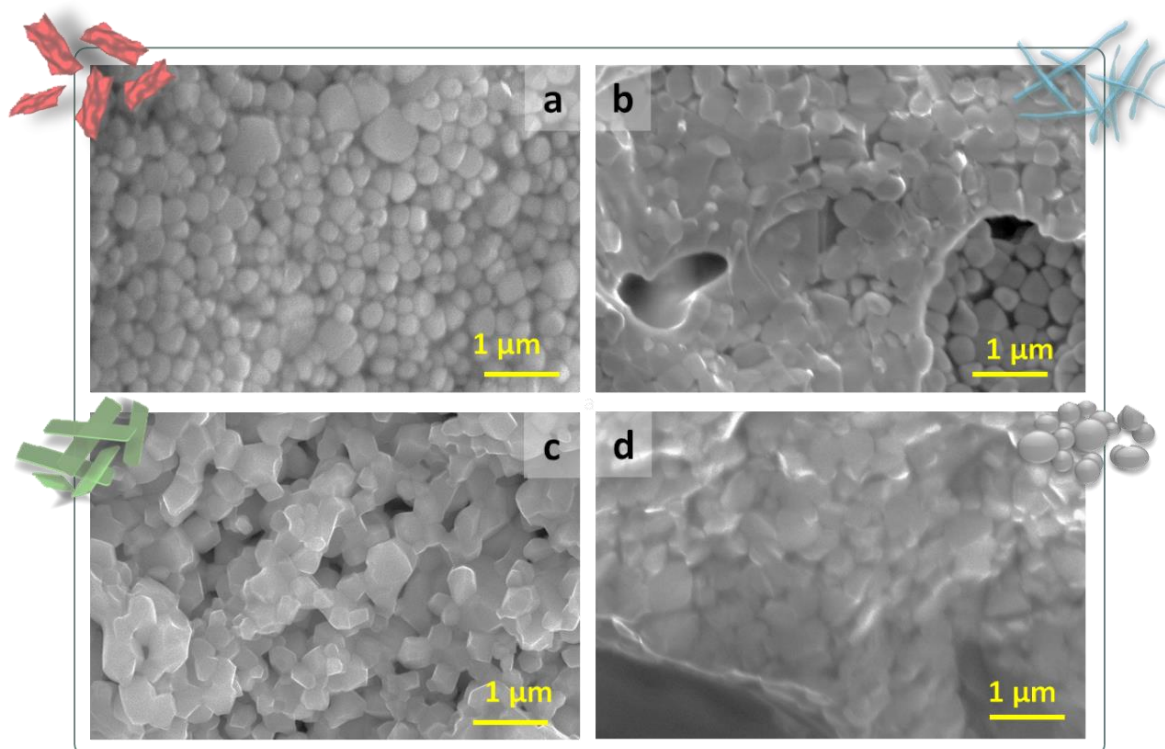


Figura 65. Imagens de MEV da superfície de fratura das amostras sinterizadas a 1400 °C, sendo (a) nanofolhas (SBB-E-3k), (b) nanofios (SBB-E-8k), (c) fitas (SBB-P-90-1) e (d) aleatória (STR).

A aplicação em SOFC de nanoestruturas de CGO como camada de barreira de difusão exige a elaboração de suspensões (tintas) dos materiais de CGO. A utilização de suspensões coloidais para a produção de camadas densas e homogêneas de materiais cerâmicos é vista como uma rota de processamento eficiente devido ao melhor empacotamento das partículas propiciado por essa metodologia [125]. Contudo, a produção de tintas de óxido metálicos implica em

uma complexa etapa de estudos reológicos, para definir a viscosidade adequada, concentração dos sólidos, forma e tamanho das partículas, área superficial específica dos pós, estabilidade do pó em suspensão, temperatura ideal para sinterização da camada e taxas de aquecimento adequadas que evitem a formação de trincas durante a etapa de secagem e sinterização. Otimizações na técnica de deposição por *spin-coating* também são necessárias, definindo-se a velocidade e o tempo de rotação do *spin-coater*, o número de camadas ideal para a obtenção da camada com espessura desejada, o tempo e a temperatura de secagem entre as deposições.

Para produzir suspensões coloidais estáveis, nas quais não haja floculação ou formação de aglomerados pelo envelhecimento da suspensão, a utilização de um agente dispersante que apresente afinidade com o material cerâmico utilizado é essencial [126]. Polivinilpirrolidona (PVP) é comumente utilizado como agente dispersante por ser eficiente em estabilizar CGO em suspensões alcoólicas [126].

Testes preliminares de formulação de tintas de CGO, número de deposições necessárias para obtenção de camadas homogêneas e contínuas, concentração de sólidos e de agente dispersante e condições de secagem foram realizados. O presente estudo teve como foco a demonstração da aplicabilidade de diferentes morfologias de CGO sintetizadas durante o trabalho de doutorado, portanto estudos mais detalhados das condições de processamento para otimização da produção e deposição de tintas de CGO serão realizados em trabalhos futuros. As melhores condições obtidas nesse estudo preliminar são apresentadas a seguir.

A Figura 66 apresenta fotografias das tintas de CGO produzidas a partir dos pós das amostras CGO nanofitas (SBB-P-90-1), nanofios (SBB-E-8k) e nanofolha (SBB-E-3k), evidenciando o efeito Tyndal provocado pela incidência de um feixe de laser na amostra, como esperado para suspensões coloidais.

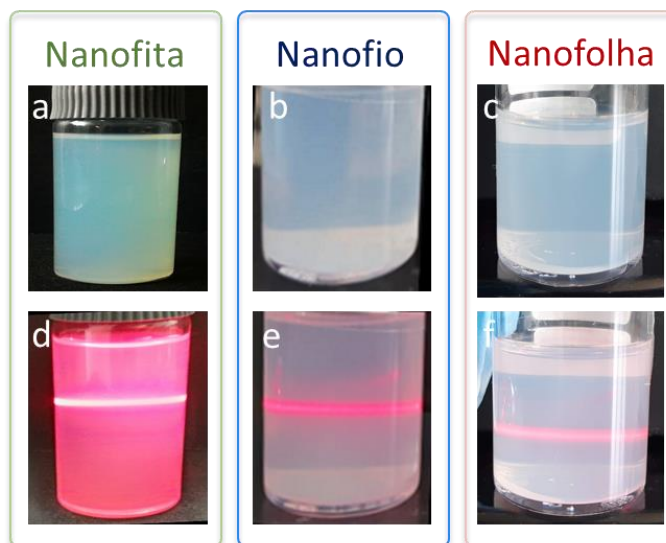


Figura 66. Fotografias das suspensões de CGO produzidas com as amostras de nanofita (SBB-P-90-1), nanofio (SBB-E-8k) e nanofolha (SBB-E-3k). As imagens d, e e f evidenciam o efeito Tyndal pela incidência de feixe de laser.

As suspensões produzidas foram depositadas em substratos de YSZ (Tosoh) previamente sinterizado a 1500 °C, por *spin-coating*. Foram aplicadas entre 1 e 15 camadas de CGO, com intervalo para secagem completa entre cada deposição. A Figura 67, Figura 68 e Figura 69 apresentam imagens de MEV das camadas produzidas com cinco deposições de CGO nanofita, nanofio e nanofolha, respectivamente, após a calcinação a 500 °C (imagens a e c de cada figura) e após a sinterização (imagens b e d de cada figura). Temperaturas de sinterização de 1150, 1350 e 1450 °C foram testadas, variando o tempo de patamar entre 1 e 2 h. As condições de sinterização que se mostraram mais adequadas para a densificação das camadas produzidas pelas amostras de CGO nanofitas e nanofios foi de 1450 °C por 2 h, enquanto para a amostra de nanofolhas 1150 °C por 1 h foi suficiente para promover a sinterização.

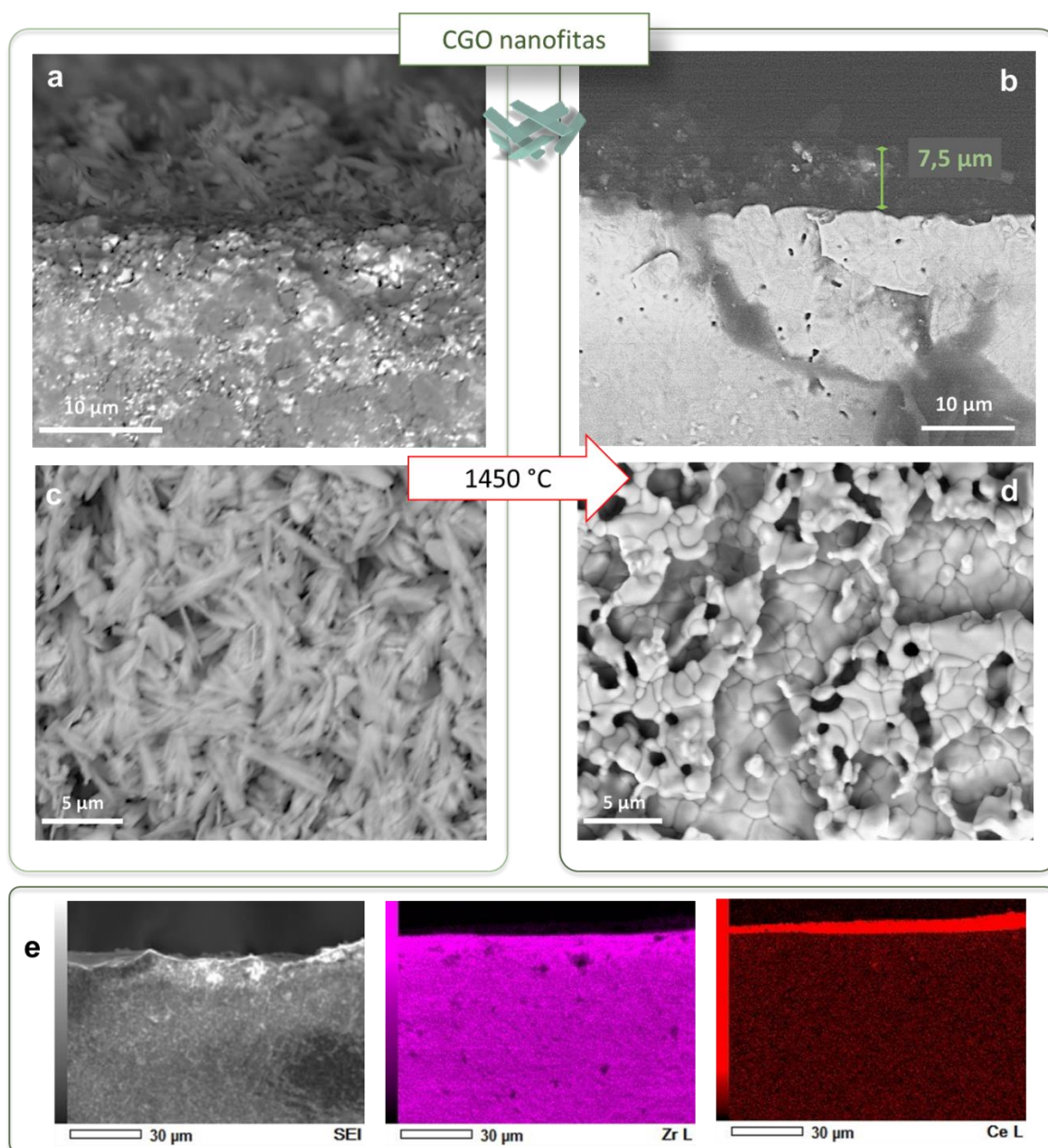


Figura 67. Imagens de MEV do corte transversal (a e b) e de superfície (c e d) do sistema substrato de YSZ/filme CGO fitas (SBB-P-90-1), antes e após sinterização a 1450 °C por 2 h. (e) Mapeamento elementar por EDS da amostra após sinterização.

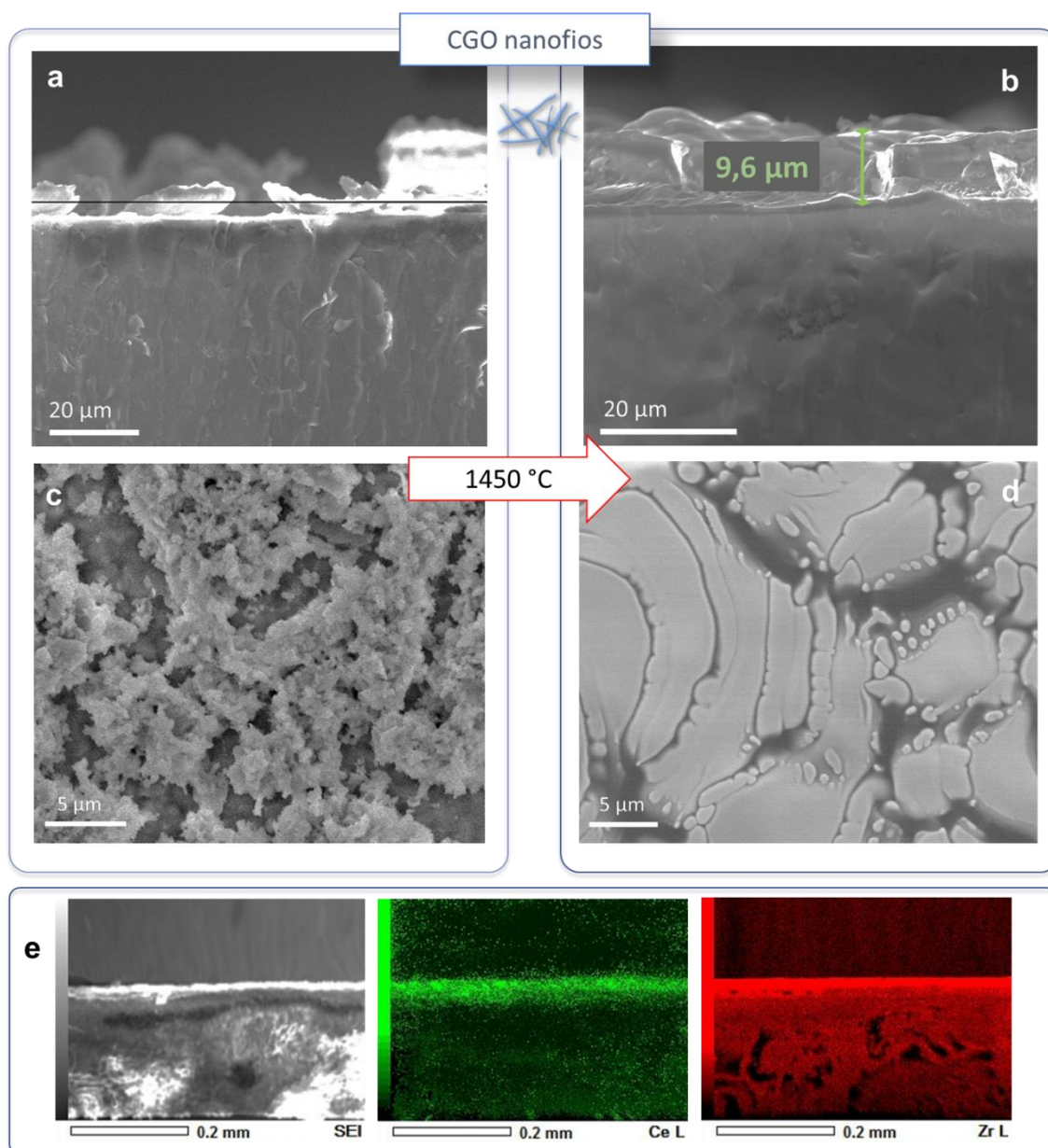


Figura 68. Imagens de MEV do corte transversal (a e b) e de superfície (c e d) do sistema pastilha de YSZ/filme CGO nanofios, antes e após sinterização à 1450 °C. (e) Mapeamento elemental por EDS da amostra após sinterização.

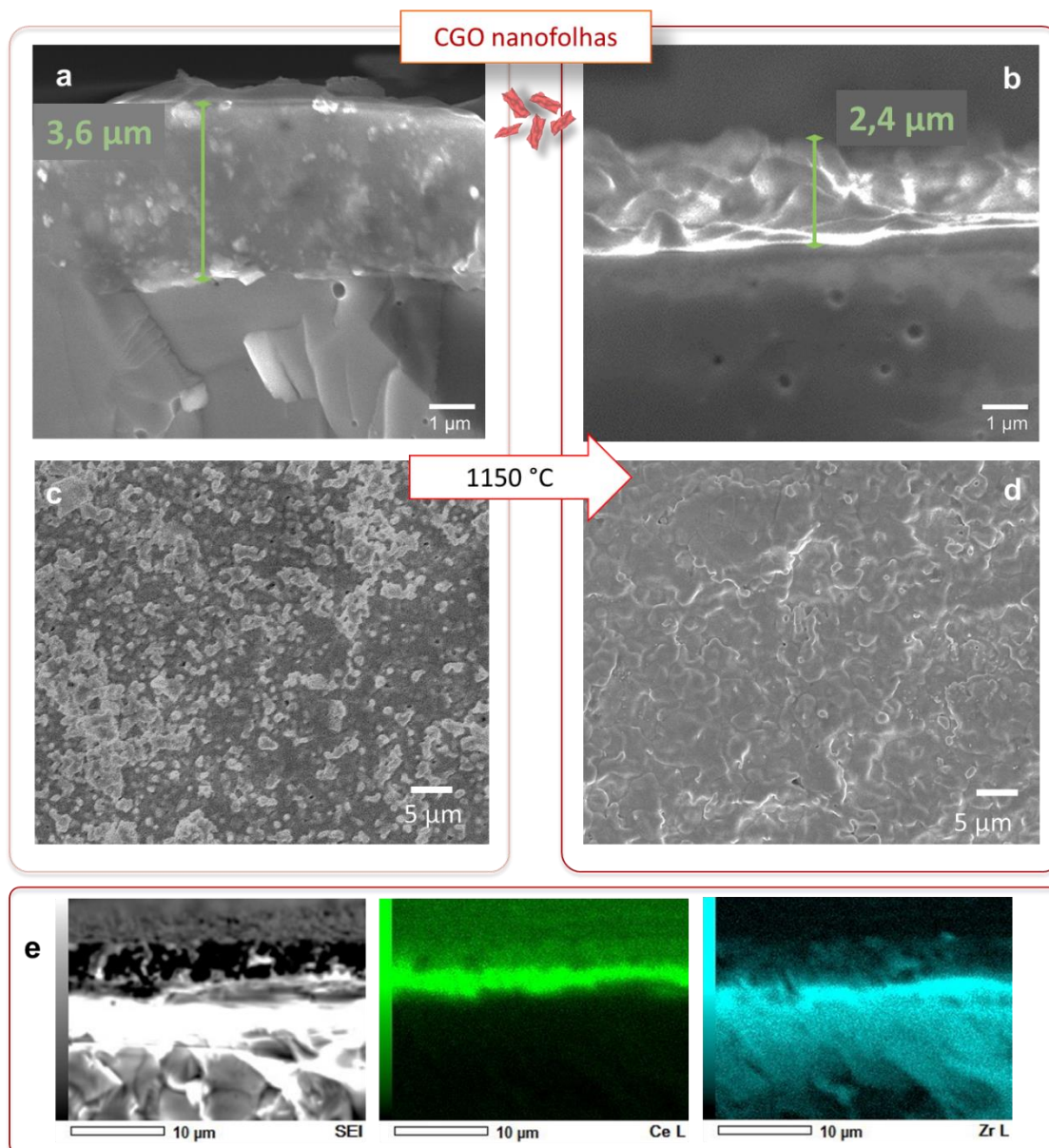


Figura 69. Imagens de MEV do corte transversal (a e b) e de superfície (c e d) do sistema substrato de YSZ/filme CGO nanofolhas (SBB-E-3k) antes e após a sinterização a 1150 °C. (e) Mapeamento elemental por EDS da amostra após sinterização.

A Figura 67 apresenta as imagens de MEV antes e após a sinterização a 1450 °C da camada produzida com CGO nanofitas, com respectivo mapeamento por EDS. As Figura 67a e 67c mostram que após a calcinação a 500 °C o CGO depositado segue apresentando a forma de nanofitas. O filme formado após a calcinação não adere bem ao substrato, sendo possível raspar a camada facilmente com uma pinça. Esse resultado sugere que a morfologia de fitas é estável em temperaturas elevadas (até 500 °C), o que pode ser interessante para aplicações

como catálise, onde a estabilidade térmica do substrato de CGO é importante. Após o tratamento térmico a 1450 °C por 2 h (Figura 67b e 67d) a camada obtida foi densificada, apresentando espessura média de ~ 7,5 µm. Na Figura 67d são observados os contornos de grão com formas irregulares e ampla faixa de tamanhos médios, variando entre 500 nm e 3 µm. O mapeamento por EDS confirma a presença da camada de CGO na superfície do substrato de YSZ.

A Figura 68 apresenta os resultados obtidos pela deposição da tinta produzida com CGO nanofios (SBB-E-8k). De maneira similar à amostra de nanofitas, a temperatura de sinterização necessária para a densificação da camada foi a de 1450 °C por 2 h. As imagens de MEV obtidas após a calcinação da camada a 500 °C (Figura 68a e 68c) evidenciam que o material depositado não produziu um filme contínuo, sendo possível observar regiões de aglomerados de material e regiões onde o substrato de YSZ é visível. Após a sinterização a 1450 °C é formada uma camada de ~ 9,6 µm de espessura, contudo o filme continua a apresentar descontinuidades, indicando que o número de camadas depositadas para esta amostra foi insuficiente para promover o recobrimento completo da superfície do substrato.

Tratamentos térmicos em temperaturas maiores que 1200 °C em materiais compostos por camadas de CGO e YSZ podem acarretar na formação de fases resistivas entre as camadas, provenientes de reações entre Ce e Zr. Portanto, embora o tratamento térmico a 1450 °C tenha sido efetivo em sinterizar camadas de CGO nanofitas e nanofios sobre o eletrólito de YSZ, a temperatura elevada necessária para a densificação dessas camadas é prejudicial para aplicação em células SOFC, já que as fases resistivas formadas na interface diminuem a condutividade iônica da célula.

Por outro lado, a camada produzida com CGO nanofolhas, apresentada na Figura 69, mostrou resultados mais promissores para aplicação como camada de barreira de difusão. Após a calcinação da camada já é possível observar a formação de um filme homogêneo e contínuo de CGO sobre o substrato de YSZ. A camada apresentou uma espessura de ~ 3,6 µm, que diminuiu para 2,4 µm após o tratamento térmico a 1150 °C por 1 h. As imagens revelam a transformação das partículas calcinadas para grãos arredondados, menores do que os do YSZ. Pelas

imagens do mapeamento elementar por EDS na Figura 69e confirma-se a deposição do filme de CGO sobre o substrato de YSZ.

Obter uma camada de CGO densa e contínua sobre o substrato de YSZ em temperaturas inferiores a 1200 °C, para evitar a formação de fases resistivas entre esses materiais, tem sido o foco de diversas pesquisas [35, 127, 128]. Nesse contexto, a amostra de CGO nanofolhas (SBB-E-3k), que apresentou resultados mais promissores nos testes de dilatométrica, com densidade relativa > 90%, e camadas densas produzidas por deposição da suspensão por *spin-coating* em temperaturas inferiores a 1200 °C, foi selecionada para os testes como camada de barreira de interdifusão entre o catodo de LSCF e o eletrólito de YSZ, em SOFC unitária.

Sendo assim, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas para uma avaliação inicial da condutividade total da camada de CGO nanofolha (SBB-E-3k) depositada sobre eletrólito de YSZ em células simétricas CGO/YSZ/CGO, a fim de certificar se o filme depositado atingiu a densificação e continuidade necessárias para evitar a degradação pela reação entre YSZ e LSCF na interface catodo/eletrólito e sem diminuir a condutividade iônica da célula por reações entre YSZ e CGO.

A técnica de EIS é amplamente utilizada na avaliação das propriedades elétricas de eletrólitos de óxidos sólidos desde 1969, quando Bauerle em trabalho pioneiro [129] analisou a resposta de cerâmicas a base de zircônia a uma tensão senoidal de frequência variável. Em geral, é possível distinguir três semicírculos nos diagramas de impedância de cerâmicas policristalinas, que correspondem à contribuição intragranular (região de altas frequências), contorno de grão (frequências intermediárias) e eletrodos (baixas frequências). Entretanto, devido às limitações instrumentais, nem todos os semicírculos são observados para todas as temperaturas testadas. No presente estudo, para a maior parte das medidas realizadas, a distinção entre as contribuições do grão e contorno de grão não foi evidente, portanto, foi considerada apenas a condutividade iônica total (grão + contorno de grão). A condutividade (σ) pode ser obtida através dos valores de resistência (R) medidos em função da temperatura através da relação:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot A}$$

onde L é a espessura e A é a área de contato da amostra com os eletrodos. Para sistemas termicamente ativados, a condutividade pode ser relacionada com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

onde σ_0 é o fator pré-exponencial, E é a energia aparente de ativação para o processo de condução, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

A Figura 70a mostra o diagrama de impedância a 500 °C das amostras de YSZ (Tosoh) sinterizada a 1500 °C com e sem filme de CGO nanofolha (amostra SBB-E-3k) depositado nas faces opostas das pastilhas de YSZ e posteriormente sinterizada a 1150 °C por 1 h. Uma pastilha de YSZ (Tosoh) sinterizada a 1500 °C foi utilizada como referência. Os diagramas de impedância revelam maior condutividade para a amostra contendo a camada de barreira de CGO nanofolha. A partir dos valores de condutividade total das medidas de EIS determinados em função da temperatura, foram construídos gráfico de Arrhenius na Figura 70b. Ambas as amostras apresentam comportamento termicamente ativado com energia de ativação (E_a) calculada de 1,1 eV e 0,9 eV para as amostras de YSZ e de YSZ/CGO, respectivamente, em acordo com os valores esperados para os condutores íons oxigênio [130]. Os valores de condutividade total da amostra com filme de CGO mostram a maior condutividade iônica dessa fase em comparação com a YSZ, a qual é refletida nos valores menores de E_a calculados [5, 131]. Esse resultado sugere que a camada de CGO tem boa densidade e é contínua do ponto de vista eletroquímico e, principalmente, que a temperatura de sinterização da camada de CGO não promoveu reações entre YSZ e CGO que causam diminuição da condutividade iônica [7].

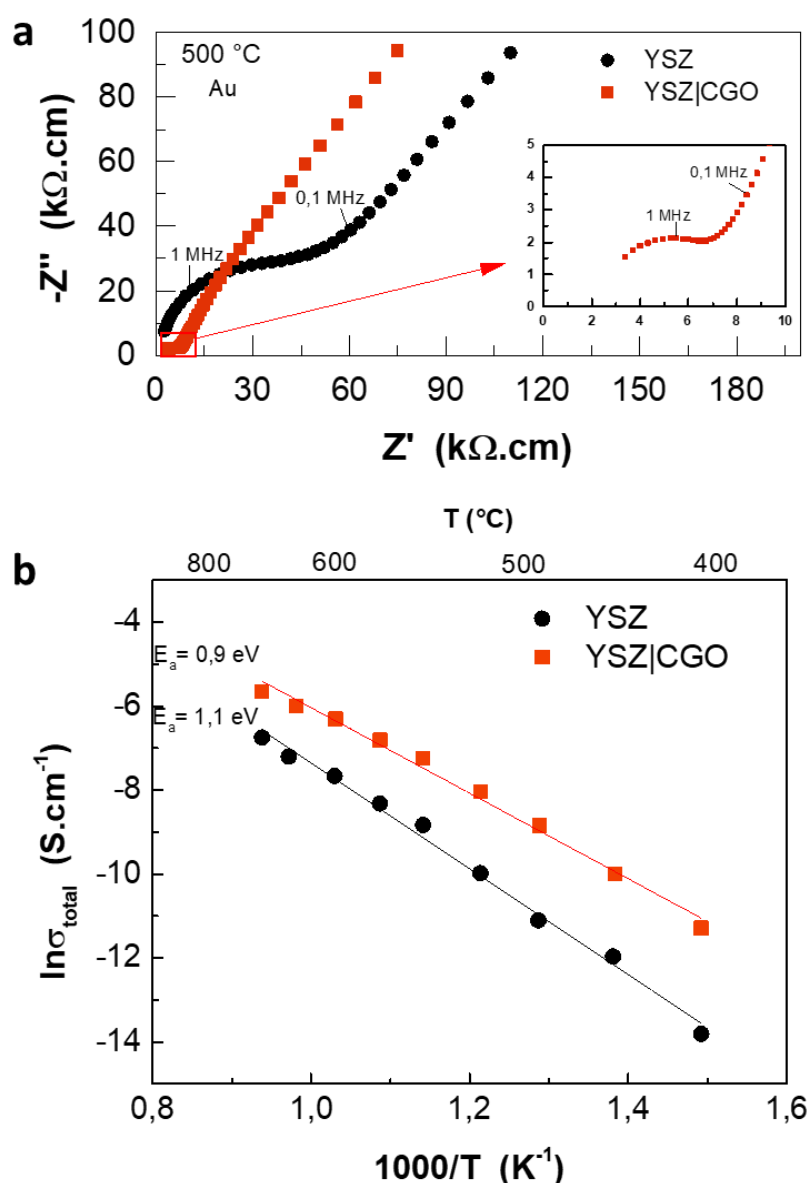


Figura 70. (a) Diagramas de impedância obtidos a 500 °C e b) Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica total de células simétricas de Au/YSZ/Au e de Au/CGO/YSZ/CGO/Au com CGO nanofolha (SBB-E-3k).

O segundo teste realizado foi depositar a camada de barreira de CGO nanofolha entre um substrato de YSZ (sinterizado a 1500 °C por 1 h) e eletrodos de LSCF em células simétricas simulando o catodo de uma SOFC. O conjunto LSCF/CGO/YSZ/CGO/LSCF foi sinterizado a 1150 °C por 1 h. Uma amostra sem camada de barreira foi preparada nas mesmas condições para comparação. A Figura 71 mostra os diagramas de impedância das células simétricas com e sem camada de barreira de CGO nanofolhas, no tempo inicial após 1 h de estabilização

do sistema a ~ 790 °C, e após envelhecimento a 900 °C por 90 h ao ar. Ouro foi utilizado como coletor de corrente. O envelhecimento foi realizado *ex situ* em um forno resistivo tipo caixa. Após o tratamento térmico de envelhecimento foram realizadas novas medidas de EIS a ~ 790 °C para comparação com as amostras iniciais.

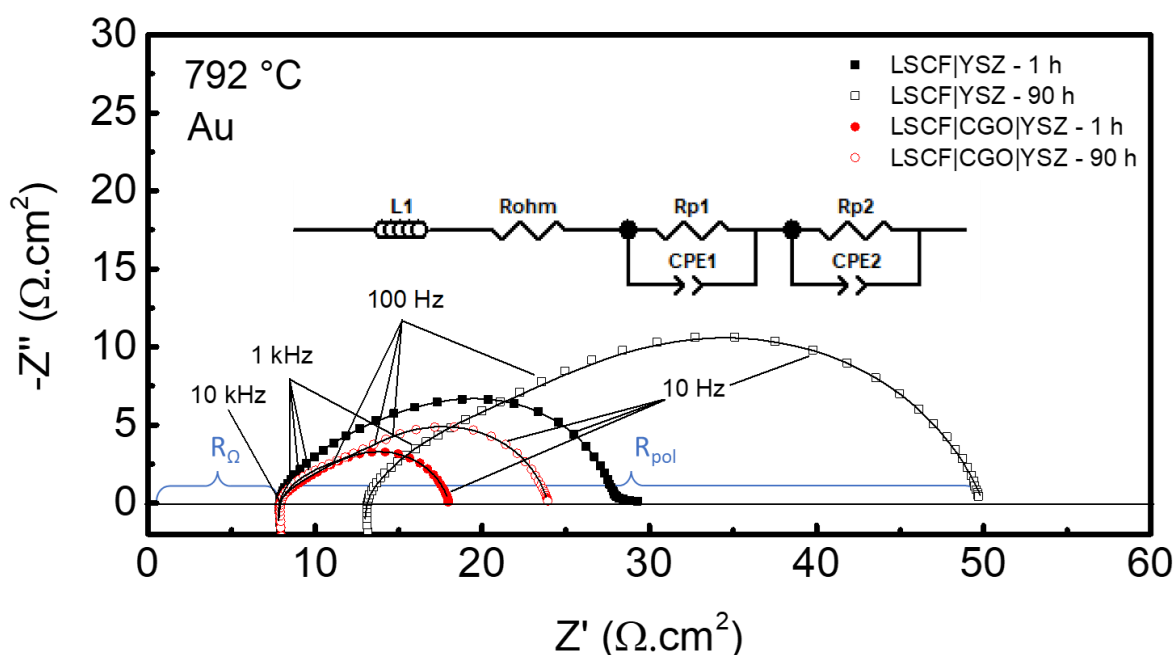


Figura 71. Diagramas de impedância obtidos a 792 °C para as células simétricas Au|LSCF|YSZ|LSCFAu e Au|LSCF|CGO|YSZ|CGO|LSCF|Au em diferentes tempos de envelhecimento, utilizando CGO nanofolha (SBB-E-3K) como camada de barreira de difusão.

Tabela 5. Resultados do ajuste das resistências em série (R_{Ω}), resistências de polarização (R_{P1} e R_{P2}) das células simétricas Au|LSCF|YSZ e Au|LSCF|CGO|YSZ obtidos a 792 °C em diferentes tempos de envelhecimento.

Amostra	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{P1} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{P2} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
LSCF/YSZ - 1 h	7,7	7,7	12,5
LSCF/YSZ - 90 h	12,9	10,1	26,9
LSCF/CGO/YSZ - 1 h	7,7	3,6	6,7
LSCF/CGO/YSZ - 90 h	7,7	4,5	11,6

Os dados experimentais de impedância da célula simétrica da Figura 71 foram ajustados com o circuito equivalente $LR_{\Omega}(R_{P1}CPE_{P1})(R_{P2}CPE_{P2})$. Onde L é a

contribuição indutiva devido ao sistema de medidas, R_{Ω} (resistência ôhmica) é a resistência em série atribuída às contribuições da condutividade elétrica (eletrônica do coletor de corrente e iônica do eletrólito YSZ), enquanto $R_{Pi}CPE_{Pi}$ se refere à impedância de polarização do catodo, indicada na Figura 71 como R_{pol} . A tabela 5 apresenta os resultados das resistências específicas da área obtidos através dos ajustes. A partir dos diagramas de impedância é possível observar que as amostras com camada de barreira de CGO nanofolha foram mais eficientes em diminuir a degradação ocasionada pelo envelhecimento a 900 °C. Nota-se que a R_{Ω} da célula simétrica com camada de barreira praticamente não se alterou após o envelhecimento, sugerindo que a camada de barreira aplicada foi eficaz em prevenir reações indesejadas na interface eletrodo/eletrólito. Por outro lado, a célula simétrica sem camada de barreira apresentou um aumento de 40% de R_{Ω} , atribuído a uma degradação do processo de transferência de cargas na interface eletrodo/eletrólito. Usualmente esse aumento da R_{Ω} está relacionado à formação de fases isolantes como $SrZrO_3$ na interface devido, principalmente, à difusão de Sr no eletrólito [128]. Nos semicírculos relacionados à resistência dos eletrodos (R_{pol}) é observado que as amostras com camada de barreira apresentam um aumento de 25% após envelhecimento, enquanto as amostras sem camada de barreira degradaram ~ 45%. Duas componentes principais são observadas na R_{pol} do diagrama de impedância: uma em altas frequências, $> \sim 10^3$ Hz, e outra em baixas frequências, $< \sim 10^3$ Hz. Estudos anteriores evidenciaram que a componente em altas frequências é atribuída à difusão iônica na interface eletrólito/catodo, já a de baixa frequência é atribuída ao transporte e redução de O_2 na superfície do material [132]. Na amostra com a camada de barreira de CGO o aumento de R_{pol} é observado majoritariamente na componente de baixa frequência, já na amostra sem camada de barreira o aumento em R_{pol} é observado em ambos componentes [133].

Os resultados da caracterização eletroquímica das células simétricas foram estendidos para células a combustível. As propriedades eletroquímicas da camada de barreira de difusão entre o eletrólito de YSZ e o catodo de LSCF foram avaliadas em uma célula unitária, suportada no eletrólito de YSZ, com anodo de Ni/YSZ e catodo de LSCF. A sinterização do catodo (junto com a da camada de barreira de CGO nanofolha) foi a 1150 °C por 1 h. A camada de barreira de CGO entre o LSCF

e o YSZ é eficiente em reduzir/evitar a formação de fases resistivas originárias da interdifusão de espécies químicas entre o eletrólito e o catodo, como o $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e o SrZrO_3 [34]. Contudo, a partir de 1000 °C, Zr difunde para a camada de CGO, e, em temperaturas maiores que 1200 °C, o Ce difunde para o eletrólito de YSZ [134]. Estes dois processos de interdifusão resultam em fases mais resisitivas e causam forte degradação de desempenho da SOFC. Por isto, para produzir uma camada de CGO fina, densa e contínua sobre o eletrólito de YSZ, sem provocar reações indesejadas entre esses materiais, a temperatura de sinterização utilizada deve ser a menor possível. Para comparar o desempenho da camada de barreira produzida com o CGO sintetizado no presente estudo, com morfologia de nanofolhas, foi produzida e testada uma célula unitária com camada de barreira preparada com CGO comercial. A diminuição da temperatura de sinterização para a produção de camadas densas de CGO usualmente é feita pela adição de aditivos de sinterização como Fe_2O_3 [135] e CuO [136], ou pela utilização de técnicas de deposição mais sofisticadas, como técnicas físicas como PLD (*pulsed laser deposition*) [137] e PVD (*physical vapor deposition*) [138], que exibem resultados mais eficientes. Este trabalho de doutorado é pioneiro na demonstração do uso de CGO 2D para obtenção de filmes densos de CGO como camada de barreira (ou bieletrólito) para SOFC.

A Figura 72 apresenta as imagens de MEV das seções transversais das células unitárias produzidas com camada de barreira de CGO comercial e de CGO nanofolha.

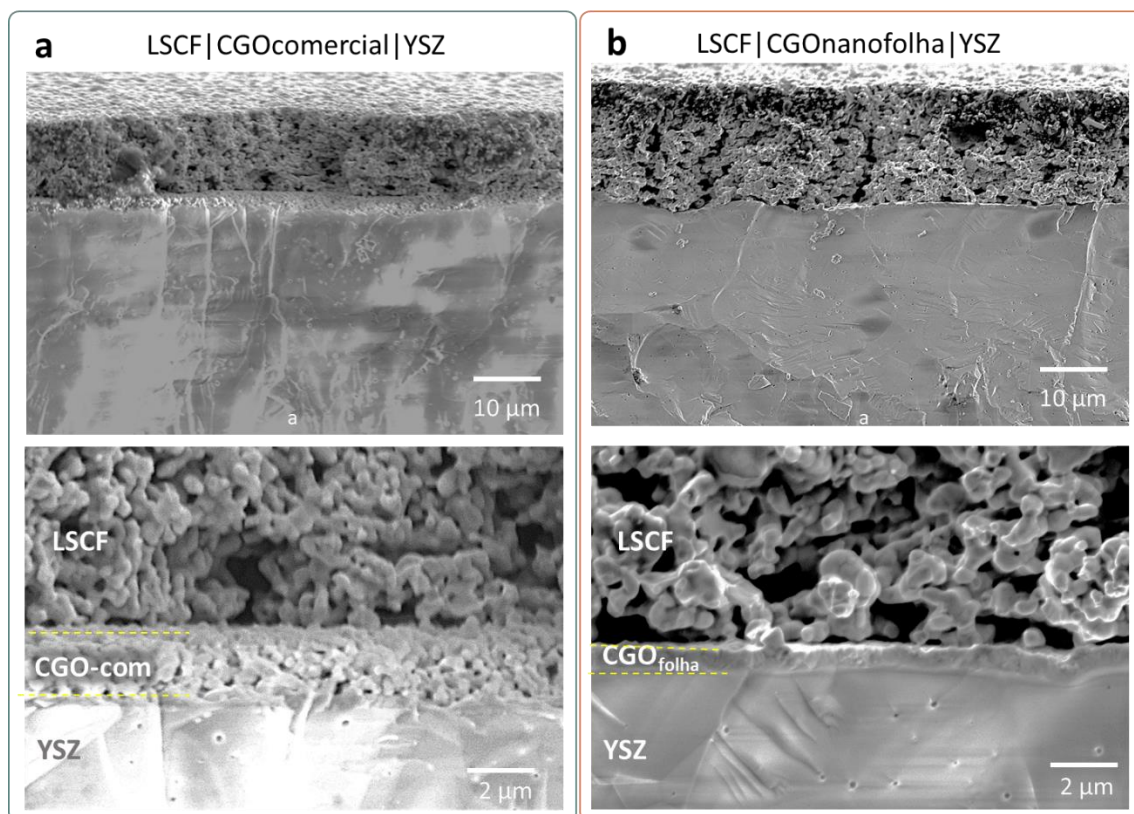


Figura 72. Imagens de MEV das seções transversais das células unitárias produzidas com camada de barreira de (a) CGO comercial e (b) CGO folha (SBB-E-3k), sinterizadas a 1150 °C/1 h.

Pelas micrografias apresentadas na Figura 72a é possível observar que a temperatura de sinterização de 1150 °C foi insuficiente para produzir uma camada de CGO densa a partir do material comercial. A camada produzida apresenta elevada porosidade, com ~ 2 μm de espessura. Por outro lado, a camada produzida a partir do CGO nanofolha (Figura 72b) apresenta elevada densificação na mesma condição de sinterização, e conseqüentemente menor espessura (~ 1 μm), levando em conta que as duas camadas foram produzidas com a mesma massa de CGO. Ambas as camadas de CGO apresentam boa aderência aos componentes adjacentes, eletrólito e catodo, sem a presença de descontinuidade ao longo da área avaliada.

As curvas de polarização de SOFC obtidas a 800 °C utilizando H₂ como combustível para as células avaliadas são apresentadas na Figura 73a. A célula produzida com camada de barreira de CGO nanofolha (amostra SBB-E-3k) apresentou valor de potencial de circuito aberto OCV = 1,1 V, próximo ao valor teórico esperado pelo potencial de Nernst [139]. A célula unitária produzida com

camada de barreira de CGO comercial apresentou valor de OCV ligeiramente mais baixo, $OCV = 1 \text{ V}$. Entretanto, a diferença de OCV das amostras não deve ser atribuída à camada de barreira, mas preferencialmente a um efeito de fabricação das células. Ambas as amostras exibem curvas de polarização lineares que evidenciam a queda ôhmica como a principal polarização, apresentando um efeito mais pronunciado na amostra usando CGO comercial.

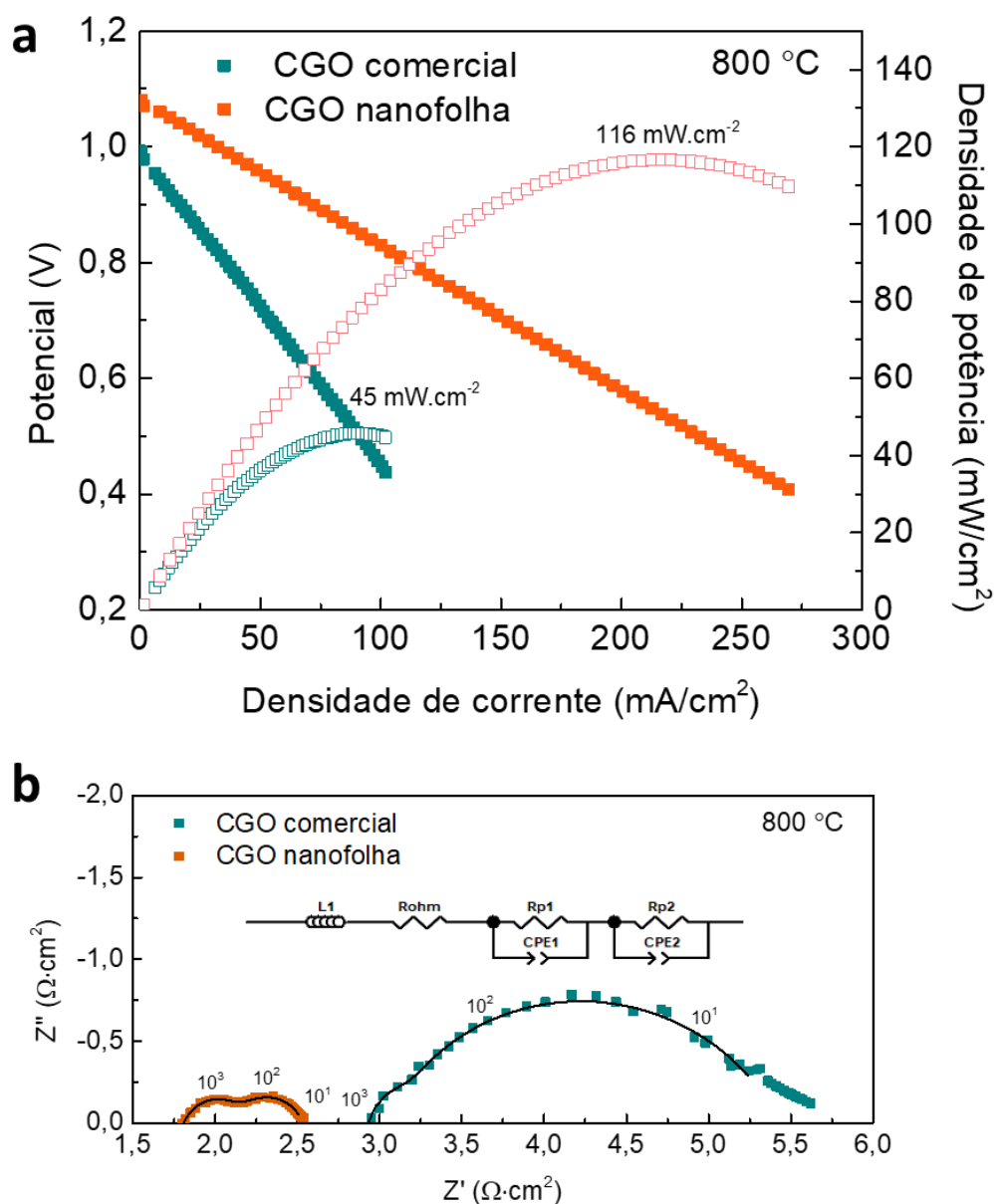


Figura 73. (a) Curvas de polarização de células unitárias produzidas com camada de barreira de CGO comercial e de CGO nanofolha (SBB-E-3k), obtidas a 800 °C utilizando H₂ como combustível. (b) Diagramas de impedância das células unitárias medidos em OCV.

Considerando que a resistência elétrica do eletrólito é a principal contribuição da polarização por queda ôhmica e que ambos os suportes de YSZ são idênticos, a principal diferença é atribuída à camada de barreira de CGO. A sinterização da CGO nanofolhas resultou em uma camada com maior densidade e menor espessura, que contribuiu para uma maior condutividade elétrica da interface eletrólito/catodo dessa amostra. As potências das células são menores que as das SOFC estado-da-arte, pois usam eletrólitos espessos de YSZ ($\sim 700 \mu\text{m}$), mas refletem as propriedades das camadas de CGO. A densidade de potência máxima atingida pela célula produzida com camada de barreira de CGO nanofolha foi de $116 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, valor 2,5 vezes superior ao da célula com CGO comercial ($45 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Os diagramas de impedância medidos no potencial de circuito aberto (Figura 73b) foram ajustados com o mesmo circuito equivalente que a células simétricas, $LR_{\Omega}(R_{P1}CPE_{P1})(R_{P2}CPE_{P2})$. No caso das células unitárias R_{pol} se refere à resistência de polarização dos eletrodos. A célula produzida com camada de barreira de CGO comercial tem $R_{\Omega} \sim 3 \Omega\cdot\text{cm}^2$, valor cerca de 1,6 vezes superior à R_{Ω} da célula com CGO nanofolha. Esse resultado está diretamente relacionado à maior espessura e menor densidade da camada de CGO comercial que resultam em uma maior resistência de contato ôhmica nessa amostra. O diagrama de EIS revela componentes de R_{pol} com ao menos duas contribuições discerníveis nos arcos de semicírculo, uma contribuição de mais alta frequência ($\sim 1 \text{ kHz}$) e outra ocorrendo a frequências menores ($< 100 \text{ Hz}$). A R_{pol} das duas amostras mostra diferenças importantes nos processos de eletrodo das células. É interessante notar que essa diferença é particularmente mais pronunciada na porção de baixa frequência do diagrama (R_{P2}), que é muito mais resistiva na amostra com CGO comercial. A $R_{P2} \sim 0.42 \Omega\text{cm}^2$ da célula com CGO nanofolha é consideravelmente menor que $R_{P2} \sim 2.32 \Omega\text{cm}^2$ da célula comercial. Estas características indicam que a camada produzida com o CGO nanofolha contribuiu para eletrodos mais ativos com uma maior extensão do contorno de tripla fase reacional (TPB) no qual as reações de redução do oxigênio são facilitadas na interface CGO/LSCF. Ao contrário, a camada mais espessa e porosa do CGO comercial diminui o contato do catodo com o eletrólito dificultando os processos de transporte de cargas na TPB. Adicionalmente, deve-se considerar que a sinterização a $1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ do catodo

da amostra com CGO comercial pode ter provocado a formação de fases isolantes na interface YSZ/LSCF. A formação de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e de SrZrO_3 é facilitada em camadas de barreira porosas, pois essa microestrutura permite mecanismos de difusão e de transporte de espécies (La e Sr) provenientes do catodo de LSCF para o eletrólito de YSZ [128]. As diferenças dessas amostras certamente seriam amplificadas se medidas de estabilidade em função do tempo de operação fossem realizadas, como sugerido pelas medidas em células simétricas (Figura 71).

A caracterização eletroquímica das células mostrou que a morfologia de nanofolhas é muito eficiente para aplicações que exigem recobrimento uniforme e boa densificação em menores temperaturas. Os experimentos realizados mostraram que o controle da morfologia por meio do desenvolvimento da síntese de óxidos visando à obtenção de materiais com características adequadas para o processamento de componentes, pode ser uma estratégia para fabricação de dispositivos. No caso dos materiais 2D, os resultados desse trabalho confirmam a ideia intuitiva de que, aliados a uma técnica de deposição de baixo custo e adequada como o *spin-coating*, as nanofolhas são eficientes para a fabricação de camadas homogêneas com espessura controlável e microestrutura densa. No desenvolvimento específico do CGO foi demonstrada a produção de camadas de barreira e bieletrólitos eficientes para SOFC.

5.3. Aplicação de CGO fitas como suporte em processos catalíticos

A céria tem sido investigada como suporte de catalisadores de Ni para reação de reforma a vapor do etanol, demonstrando resultados promissores devido a sua elevada OSC e mobilidade de oxigênio, prevenindo deposições de carbono que desativam o catalisador [140–143]. Com o objetivo de demonstrar a aplicação dos materiais com forma controlada, foram elaborados catalisadores usando nanoestruturas de céria dopada. As amostras de CGO produzidas pela síntese *bottom-up* em béquer com agente precipitante NaHCO_3 , a 90 °C por 1 h (SBB-P-90-1, Figura 47c) com forma de fitas de área superficial de $\sim 74,3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ foram usadas como suporte de catalisadores à base de níquel para o estudo da reforma a vapor do etanol. Diferentes teores de níquel foram incorporados nas fitas de CGO pelo método de impregnação. A Figura 74 apresenta os difratogramas de raios X

das amostras CGO/Ni após a calcinação. Observa-se que com o aumento do teor de níquel incorporado, os picos relacionados ao NiO aumentam de intensidade. As amostras com 10 e 15% em massa de Ni apresentam picos em 37,1; 43,2 e 62,8° (2θ), que correspondem aos planos (111), (200) e (220), respectivamente, característicos da fase cúbica do NiO (JCPDS 47-1049). Todas as amostras apresentam os picos relacionados à estrutura do tipo fluorita da céria, como já discutido anteriormente.

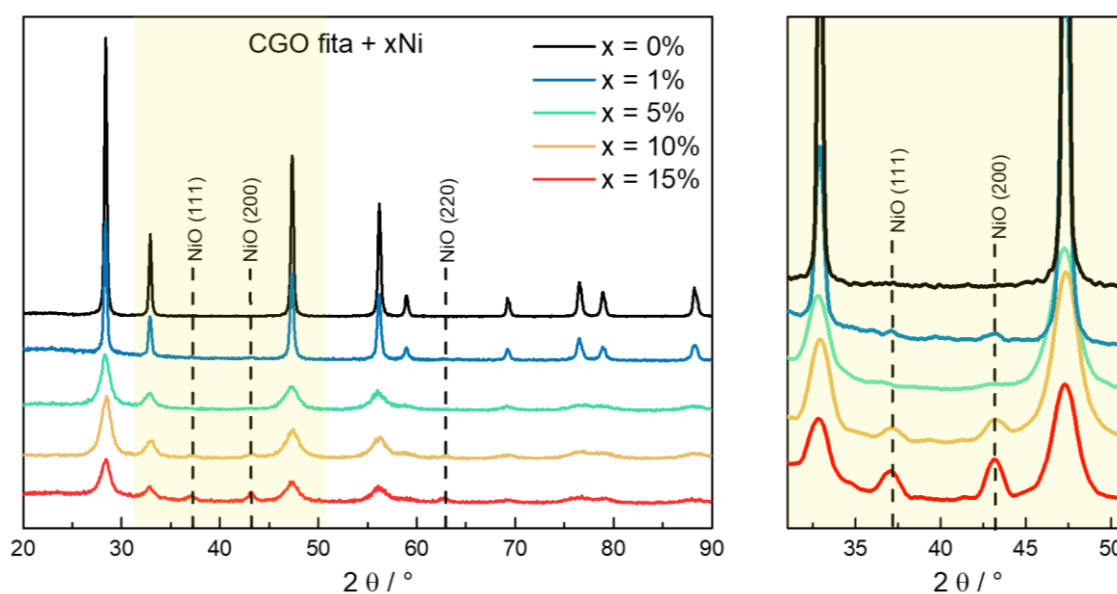


Figura 74. Difratomogramas de raios X das amostras de Ni/CGOfita (SBB-P-90-1).

Os tamanhos médios de cristalito foram calculados utilizando a equação de Scherrer. Os valores se mantiveram semelhantes entre as amostras 0 e 1% de Ni (~ 25 nm) e entre as amostras 5, 10 e 15% de Ni (~ 5,6 nm), indicando que a adição de níquel provocou uma diminuição no tamanho de cristalino para frações maiores que 5%.

A Figura 75 apresenta a conversão do etanol e distribuições dos produtos em função do tempo na reação de reforma a vapor do etanol a 600 °C para os catalisadores de 1, 5 e 10% de Ni. A conversão inicial do etanol foi de 100% para todos os catalisadores, e se manteve constante durante todo o período testado. Os produtos observados foram H₂, CO₂ e CO. A seletividade para H₂ foi de ~ 70% para todos os catalisadores.

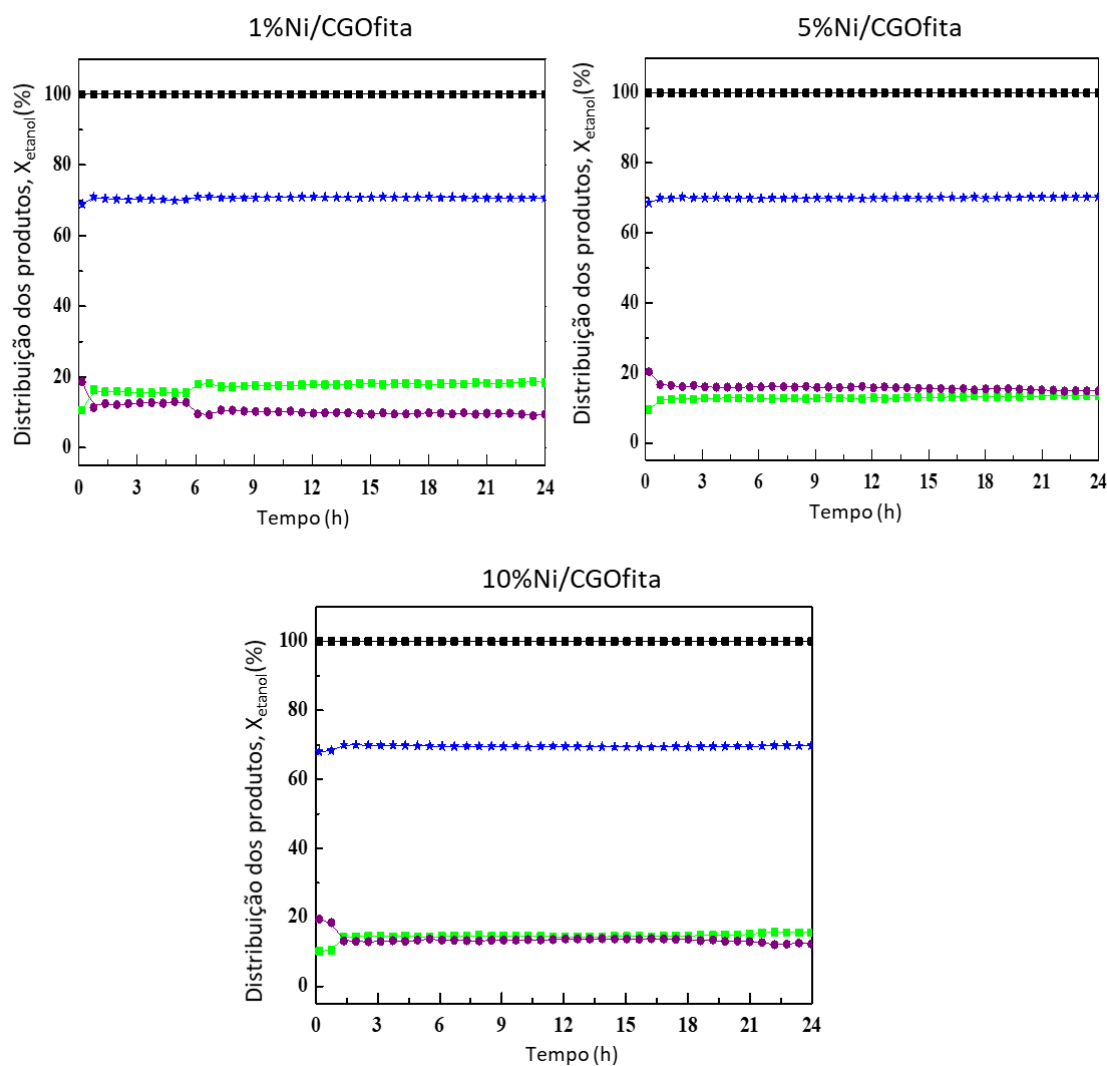


Figura 75. Conversão do etanol e distribuição dos produtos da reação de reforma a vapor do etanol à 600 °C.

De acordo com o mecanismo proposto para as reações de conversão do etanol, devido à facilidade dos catalisadores de Ni em quebrar a ligação C-C, o etanol pode ser facilmente decomposto à hidrogênio, metano ou monóxido de carbono, ou é inicialmente desidrogenado a acetaldeído e H₂. O acetaldeído pode ser dessorvido na fase gasosa e/ou decomposto em CH₄ e CO. Posteriormente, podem ocorrer as reações de reforma a vapor do metano e a reação de deslocamento de gás/água (WGS) para produzir H₂ e CO₂. O acetaldeído também pode reagir com grupos hidroxila para formar os produtos da reforma a vapor do etanol, H₂ e CO₂ [144]. Neste estudo, os produtos formados (H₂, CO₂, CH₄ e CO)

indicam a ocorrência da decomposição do etanol, seguida da reforma a vapor de metano e reação de WGS.

A partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas antes e depois das reações (Figura 76), observa-se que não houve a formação de filamentos de carbono sobre os catalisadores, o que poderia ocasionar a desativação dos sítios ativos dos catalisadores [141]. Não foram observadas modificações morfológicas significativas, indicando que os catalisadores permanecem estáveis para a reação durante o período de tempo avaliado.

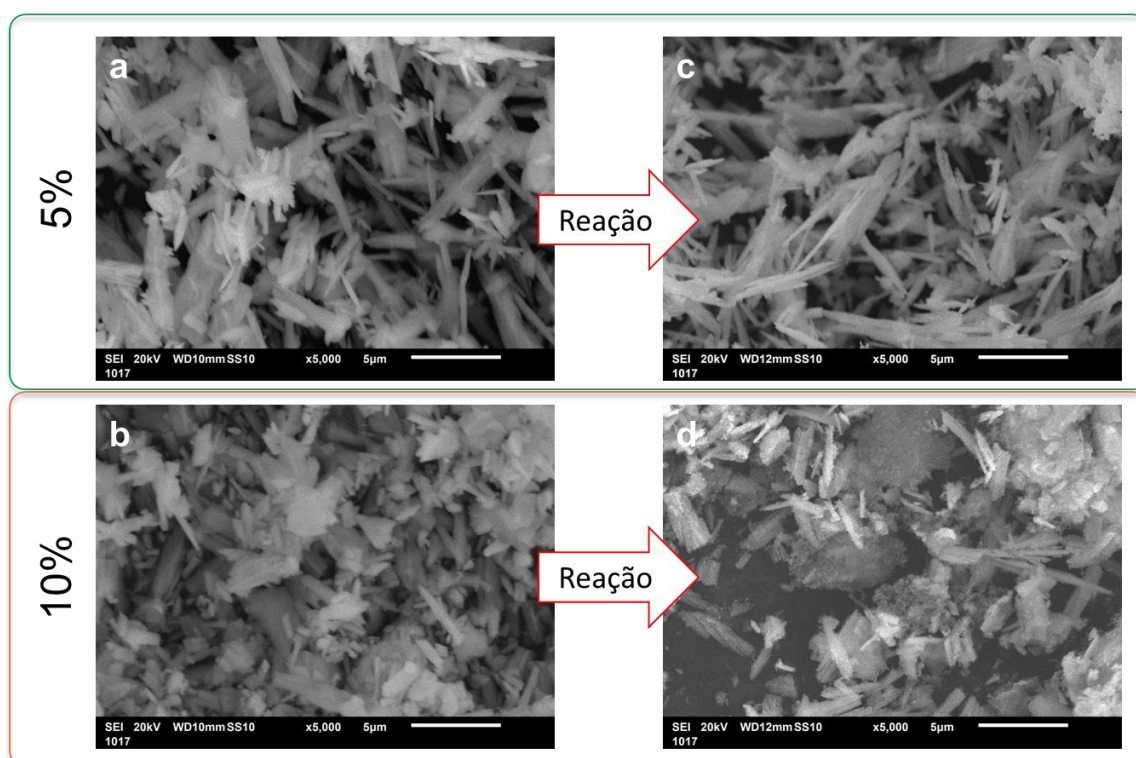


Figura 76. Imagens de MEV dos catalisadores 5%Ni/CGOfita e 10%Ni/COGfita antes e após as reações de reforma a vapor do etanol.

Análises termogravimétricas dos catalisadores foram realizadas após as reações. A amostra 5%Ni/CGOfita foi a que apresentou menor quantidade de carbono formado, $0,7 \text{ mgC.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, enquanto a amostra com 1% de Ni apresentou $2,1 \text{ mgC.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e a de 10%, $14,4 \text{ mgC.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Para comparação, experimentos conduzidos em condições de operação similares aos do presente estudo reportaram a formação de 6 a $30 \text{ mgC.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, o que indica que os catalisadores produzidos neste trabalho são promissores para a reação de reforma à vapor do etanol [145, 146].

6 CONCLUSÕES

6.1 Sumarização dos resultados

Neste trabalho de doutorado foram estudados diferentes parâmetros de síntese de céria e CGO com base em metodologias de síntese *bottom-up* e *top-down*. Os efeitos de parâmetros de síntese como temperatura, agente precipitante, tempo de reação, surfactante, envelhecimento e agitação foram estudados, visando à obtenção de formas controladas e de materiais 2D. Os principais resultados obtidos são descritos a seguir.

Sínteses *top-down* em autoclave com a presença do agente de nucleação HMTA e do surfactante SDS foram estudadas para a produção de CeO₂ e CGO. Por esta rota de síntese, foi possível obter CeO₂ lamelar a 80 °C. Contudo a introdução do dopante gadolínio inibiu a formação de estruturas lamelares, favorecendo a aglomeração das nanopartículas em formas irregulares.

As sínteses *top-down* realizadas em refluxo foram eficientes para produzir CGO lamelar quando SDS foi utilizado como surfactante. A síntese nesse sistema sem a presença de surfactante produziu nanopartículas de CGO com tamanho médio de ~ 7 nm, com estrutura cristalina do tipo fluorita em temperatura significativamente mais baixa do que as sínteses usualmente relatadas. Estudos preliminares de esfoliação em meio líquido utilizando butanol foram realizados, aumentando o espaçamento entre as lamelas de CGO de 1,4 nm para 1,6 nm, sugerindo que um tratamento otimizado pode ser eficaz em produzir uma dispersão coloidal de nanofolhas de CGO.

Nas sínteses *top-down* realizadas em béquer com a utilização do surfactante SDS foi possível obter CGO com estrutura lamelar altamente organizada em temperaturas < 30 °C. Menores temperaturas de síntese favoreceram a etapa de nucleação do CGO entre as lamelas do surfactante, promovendo um maior ordenamento lamelar, enquanto em maiores temperaturas e etapa de crescimento inicial foi favorecida, gerando nanopartículas de forma aleatória e aglomerada. Foi estabelecido o método de esfoliação líquida em solução de etanol e água em banho ultrassônico, resultando em suspensões coloidais formadas por conjuntos de nanofolhas empilhadas.

Pela abordagem *bottom-up* em autoclave com utilização do surfactante polimérico Pluronic-P123 não foi possível obter morfologias controladas de CGO nas condições de síntese estudadas. Contudo, a abordagem *bottom-up* em béquer foi capaz de produzir diferentes morfologias de CeO₂ e CGO. Utilizando apenas o agente de nucleação HMTA foram obtidas nanoesferas de CGO a 10 °C, em pressão ambiente. Foi observado que maiores concentrações de HMTA levam à menores tamanhos de partículas, até o limite onde foi observada a formação de nanopartículas 2D. Nessa concentração, o envelhecimento e a precipitação das nanopartículas foram estudados, obtendo-se nanofolhas de CGO que se auto-organizam em estruturas do tipo flores 3D.

Ao utilizar o agente precipitante NaHCO₃ o CGO sintetizado apresentou morfologia 2D bastante uniforme e reprodutível. Foi observado para a CeO₂ e para o CGO que o produto obtido em temperaturas maiores de reação é mais homogêneo e alongado, evidenciando que temperatura do meio reacional também afeta diretamente a morfologia do produto final. As fitas produzidas apresentaram morfologia estável mesmo após o tratamento térmico a 500 °C, e sua área superficial aumentou de ~ 3 para ~ 110 m².g⁻¹ em relação ao material precursor. Este material foi utilizado como suporte de catalisador de Ni para a reação de reforma a vapor do etanol, e todas as composições testadas apresentaram 100% de conversão do etanol, com seletividade para H₂ de ~ 70%, indicando que as nanofitas produzidas são materiais promissores para serem aplicados em anodos de SOFC.

Por fim, a utilização de agente de nucleação HMTA, agente estabilizante EG e agente precipitante NaOH foi possível obter diretamente nanofolhas de CGO, sendo um método simples, barato e com a possibilidade de produção em escala.

Os estudos de deposição de filmes e dilatometria de pós compactados mostraram que as nanofolhas de CGO produzidas com NaOH apresentam elevada sinterabilidade, produzindo filmes finos e densos depositados por *spin-coating*, sem a necessidade de equipamentos robustos ou aditivos de sinterização. Os filmes foram aplicados como camadas de barreira de difusão em células unitárias suportadas no eletrólito de YSZ e foram eficientes em evitar a formação de fases resistivas na interface eletrólito/catodo de LSCF.

6.2 Conclusões principais

Céria e CGO com diferentes morfologias foram sintetizados pelos métodos de coprecipitação e hidrotermal. As condições de síntese utilizadas alteraram significativamente a forma do produto obtido. Através de um estudo sistemático de parâmetros reacionais foram produzidas nanoesferas, nanofitas, nanofolhas e nanofios de CGO, por técnicas reproduzíveis e de fácil acesso. Pelos resultados de caracterização morfológica, estrutural, catalítica e eletrocatalítica foi possível concluir que os materiais sintetizados no presente estudo apresentam propriedades interessantes para aplicações em camadas de SOFC. As nanofitas produzidas por coprecipitação com NaHCO_3 foram testadas como suporte catalítico em reações de reforma a vapor do etanol, demonstrando elevada seletividade ao H_2 , com 100% de conversão do etanol sem desativação do catalisador ao longo do período testado, indicando que o CGO nanofita sintetizado neste trabalho pode ser aplicado em anodos de SOFC com utilização de um combustível alternativo ao hidrogênio. As nanofolhas produzidas por coprecipitação com NaOH foram testadas como camada de barreira de difusão entre o catodo e o eletrólito de uma SOFC, se mostrando eficaz em inibir a difusão de elementos nesta interface. Este trabalho deve ser considerado como uma contribuição para o entendimento dos efeitos dos parâmetros reacionais na morfologia apresentada pelo CGO produzido por técnicas de via úmida. Os resultados inéditos aqui apresentados indicam que o controle morfológico pode ser usado como estratégia para otimizar o desempenho de SOFCs, contribuindo dessa forma para o avanço desta tecnologia.

7 DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA

Publicações internacionais submetidas pertinentes ao presente doutorado:

Esposito, Vincenzo; Kabir, Ahsanul; Rosa, Massimo; Van Nong, Ngo; Rodrigues, Thenner S.; Rodrigues, Lays N.; Machado, Marina F. S.; Moraes, Leticia P. R.; Marani, Debora; Fonseca, Fabio Coral. Tuning diffusion paths in shaped ceria nanocrystals. **CRYSTENGCOMM**, v. 21, n. 27, p. 4025–4029, 2019.

Machado, Marina; Moraes, Leticia P. R.; Rodrigues, Lays Nunes; Tabanez, Miguel; Ferrazoli, Marcela; Fonseca, Fabio C. Evaluation of Fe-Doped CGO Electrolyte for Application in IT-SOFCs. **ECS TRANSACTIONS**, v. 91, p. 1209-1216, 2019.

Machado, Marina; Moraes, Leticia P. R.; Rodrigues, Lays; Rodrigues, Thenner; Fonseca, Fabio C. Lowering the Sintering Temperature of a SOFC by Morphology Control of the Electrolyte Powder. **ECS TRANSACTIONS**, v. 91, p. 1193-1199, 2019.

Marani, Debora; Moraes, Leticia P. R.; Gualandris, Fabrizio; Sanna, Simone; De Florio, Daniel; Esposito, Vincenzo; Fonseca, Fabio C. Nucleation front instability in two-dimensional (2D) nanosheet gadolinium-doped cerium oxide (CGO) formation. **CRYSTENGCOMM**, v. 20, p. 1405-1410, 2018.

Machado, Marina F. S.; Moraes, Leticia P. R.; Monteiro, Natalia; Esposito, Vincenzo; De Florio, Daniel; Marani, Debora; Fonseca, Fabio C. Low Temperature Synthesis and Properties of Gadolinium-Doped Cerium Oxide Nanoparticles. **ECS TRANSACTIONS**, v. 78, p. 387-394, 2017.

Capítulo de livro publicado:

Moraes, Letícia Póras Reis; Mei, Jun; Fonseca, Fabio; Sun, Ziqi. Two-dimensional metal oxide nanomaterials for sustainable energy applications. In: Zafeiratos, Spyridon. **2D Nanomaterials for Energy Applications: Graphene and Beyond**. ELSEVIER, 2020. 39-72.

Apresentações em congressos:

Letícia P.R. Moraes, J. Mei, D. Marani, F. C. Fonseca, Z. Sun. Wet-chemical synthesis of CeO₂ for electrochemical applications. **International Conference on High-Performance Ceramics**, 2019. Kunming, China. (oral)

Moraes, Letícia P. R.; Marani, D.; Esposito, V.; Machado, M. F. S.; Nunes, L.; Sun, Z.; Fonseca, F. C. *Bottom-up* and *top-down* approaches to the synthesis of 2D gadolinium-doped cerium oxide (CGO) at low temperature. **7th International Congress on Ceramics**, 2018. Foz do Iguaçu. (oral)

Machado, M. F. S.; Moraes, Letícia P. R.; Nunes, L.; Fonseca, F. C. Effect of iron doping nano-GDC synthesized via low temperature heterogeneous precipitation. In: **7th International Congress on Ceramics**, 2018, Foz do Iguaçu.

Fonseca, F. C.; Rodrigues, T. S.; Machado, M. F. S.; Moraes, Letícia P. R.; Esposito, V. Properties of shape-controlled gadolinia-doped ceria nanoparticles. In: **CIMTEC 2018 14th Ceramics Congress**, 2018, Perugia.

Fonseca, F. C.; Moraes, Letícia P.R.; Esposito, V.; De Florio, D. Z.; Marani, D. Synthesis and characterization of 2D layered gadolinium-doped cerium oxide (CGO) nanomaterials. In: **21st Solid State Ionics**, 2017, Padua.

Moraes, Letícia P.R.; Monteiro, N. K.; Machado, M. F. S.; De Florio, D. Z.; Esposito, V.; Marani, D.; Fonseca, F. C. Low temperature synthesis of gadolinium-doped cerium oxide nanoparticles. In: **XV Encontro da SBPMat**, 2016, Campinas.

Coral Fonseca, F.; Moraes, Letícia P.R.; De Florio, D. Z.; Esposito, V.; Marani, D. 2D layered gadolinium-doped cerium oxide nanomaterials. In: **XV Encontro da SBPMat**, 2016, Campinas.

8 REFERÊNCIAS

- [1] Linardi M. *Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível*. Artliber, 2010.
- [2] Sharaf OZ, Orhan MF. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renew Sustain Energy Rev* 2014; 32: 810–853.
- [3] Singhal SC, Kendall K (eds). *High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*. Transferred to digital printing. Oxford: Elsevier, 2009.
- [4] Wincewicz K, Cooper J. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *J Power Sources* 2005; 140: 280–296.
- [5] Gao Z, Mogni LV, Miller EC, et al. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells. *Energy Environ Sci* 2016; 9: 1602–1644.
- [6] Marinha D, Dessemond L, Djurado E. Comprehensive Review of Current Developments in IT-SOFCs. *Curr Inorg Chem* 2013; 3: 2–22.
- [7] Gao Z, Zenou VY, Kennouche D, et al. Solid oxide cells with zirconia/ceria Bi-Layer electrolytes fabricated by reduced temperature firing. *J Mater Chem A* 2015; 3: 9955–9964.
- [8] Li C, Chen H, Shi H, et al. Green fabrication of composite cathode with attractive performance for solid oxide fuel cells through facile inkjet printing. *J Power Sources* 2015; 273: 465–471.
- [9] Moraes LPR, Mei J, Fonseca FC, et al. Two-dimensional metal oxide nanomaterials for sustainable energy applications. In: *2D NANOMATERIALS FOR ENERGY APPLICATIONS*, pp. 39–72.
- [10] Sharma AP, Dhakal P, Pradhan DK, et al. Fabrication and characterization of SnO₂ nanorods for room temperature gas sensors. *AIP Adv* 2018; 8: 095219.
- [11] Sun Z, Liao T, Dou Y, et al. Generalized self-assembly of scalable two-dimensional transition metal oxide nanosheets. *Nat Commun*; 5. Epub ahead of print 12 May 2014. DOI: 10.1038/ncomms4813.
- [12] Sahoo NG, Pan Y, Li L, et al. Graphene-Based Materials for Energy Conversion. *Adv Mater* 2012; 24: 4203–4210.
- [13] Huang W, Gao Y. Morphology-dependent surface chemistry and catalysis of CeO₂ nanocrystals. *Catal Sci Technol* 2014; 4: 3772–3784.
- [14] Singhal SC, Kendall K. *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier Science, <http://www.totalboox.com/book/id-2114467077231646135> (2003, accessed 15 October 2018).
- [15] Minh NQ. Ceramic Fuel Cells. *J Am Ceram Soc* 1993; 76: 563–588.
- [16] Kan WH, Samson AJ, Thangadurai V. Trends in electrode development for next generation solid oxide fuel cells. *J Mater Chem A* 2016; 4: 17913–17932.
- [17] Ormerod RM. Solid oxide fuel cells. *Chem Soc Rev* 2003; 32: 17–28.
- [18] Baharuddin NA, Muchtar A, Sulong AB, et al. Fabrication Methods for Planar Solid Oxide Fuel Cells: A Review. *Adv Mater Res* 2013; 662: 396–401.
- [19] Brett DJL, Atkinson A, Brandon NP, et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chem Soc Rev* 2008; 37: 1568.

- [20] Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications, 4 Volume Set | Wiley. *Wiley.com*, <https://www.wiley.com/en-br/Handbook+of+Fuel+Cells%3A+Fundamentals%2C+Technology%2C+Applications%2C+4+Volume+Set-p-9780471499268> (accessed 26 August 2020).
- [21] Tiwari P, Basu S. Performance studies of electrolyte-supported solid oxide fuel cell with Ni-YSZ and Ni-TiO₂-YSZ as anodes. *J Solid State Electrochem* 2014; 18: 805–812.
- [22] Droushiotis N, Grande FD, Dzarfan Othman MH, et al. Comparison Between Anode-Supported and Electrolyte-Supported Ni-CGO-LSCF Micro-tubular Solid Oxide Fuel Cells. *Fuel Cells* 2014; 14: 200–211.
- [23] Florio DZ de, Fonseca FC, Muccillo ENS, et al. Materiais cerâmicos para células a combustível. *Cerâmica* 2004; 50: 275–290.
- [24] Shaikh SPS, Muchtar A, Somalu MR. A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells. *Renew Sustain Energy Rev* 2015; 51: 1–8.
- [25] Jacobson AJ. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chem Mater* 2010; 22: 660–674.
- [26] Riegraf M, Zekri A, Knipper M, et al. Sulfur poisoning of Ni/Gadolinium-doped ceria anodes: A long-term study outlining stable solid oxide fuel cell operation. *J Power Sources* 2018; 380: 26–36.
- [27] Atkinson A, Barnett S, Gorte RJ, et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. *Nat Mater* 2004; 3: 17–27.
- [28] A comparative study of H₂S poisoning on electrode behavior of Ni/YSZ and Ni/GDC anodes of solid oxide fuel cells. *Int J Hydrog Energy* 2010; 35: 12359–12368.
- [29] The impact of steam and current density on carbon formation from biomass gasification tar on Ni/YSZ, and Ni/CGO solid oxide fuel cell anodes. *J Power Sources* 2010; 195: 1657–1666.
- [30] Sun C, Stimming U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2007; 171: 247–260.
- [31] Fergus JW. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2006; 162: 30–40.
- [32] Steele B. Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness? *Solid State Ion* 2000; 134: 3–20.
- [33] Sukeshini MaryA, Cummins R, Reitz TL, et al. Ink-Jet Printing: A Versatile Method for Multilayer Solid Oxide Fuel Cells Fabrication. *J Am Ceram Soc* 2009; 92: 2913–2919.
- [34] Jiang SP. Development of lanthanum strontium cobalt ferrite perovskite electrodes of solid oxide fuel cells – A review. *Int J Hydrog Energy* 2019; 44: 7448–7493.
- [35] Tsoga A, Gupta A, Naoumidis A, et al. Performance of a double-layer CGO/YSZ electrolyte for solid oxide fuel cells. *Ionics* 1998; 4: 234–240.
- [36] Teocoli F, Ni DW, Brodersen K, et al. Effects of co-sintering in self-standing CGO/YSZ and CGO/ScYSZ dense bi-layers. *J Mater Sci* 2014; 49: 5324–5333.
- [37] Electrolyte bi-layering strategy to improve the performance of an intermediate temperature solid oxide fuel cell: A review. *J Power Sources* 2018; 381: 136–155.

- [38] Hou Y-H, Han W-C, Xia W-S, et al. Structure Sensitivity of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{CO}_3$ Catalysts in the Oxidative Coupling of Methane. *ACS Catal* 2015; 5: 1663–1674.
- [39] He L, Ren Y, Fu Y, et al. Morphology-Dependent Catalytic Activity of Ru/CeO₂ in Dry Reforming of Methane. *Molecules* 2019; 24: 526.
- [40] Paolo Ciambelli, Vincenzo Palma, Arianna Ruggiero, et al. Platinum catalysts for the low temperature catalytic steam reforming of ethanol. *Chem Eng Trans* 2009; 17: 19–24.
- [41] Sun C, Li H, Chen L. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy Environ Sci* 2012; 5: 8475.
- [42] Tang W-X, Gao P-X. Nanostructured cerium oxide: preparation, characterization, and application in energy and environmental catalysis. *MRS Commun* 2016; 6: 311–329.
- [43] Ahn K, Chung Y-C, Yoon KJ, et al. Lattice-strain effect on oxygen vacancy formation in gadolinium-doped ceria. *J Electroceramics* 2014; 32: 72–77.
- [44] Kröger FA, Vink HJ. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. In: Seitz F, Turnbull D (eds) *Solid State Physics*. Academic Press, pp. 307–435.
- [45] Zhang Y, Bals S, Van Tendeloo G. Understanding CeO₂-Based Nanostructures through Advanced Electron Microscopy in 2D and 3D. *Part Part Syst Charact* 2019; 36: 1800287.
- [46] Wang D, Kang Y, Doan-Nguyen V, et al. Synthesis and Oxygen Storage Capacity of Two-Dimensional Ceria Nanocrystals. *Angew Chem Int Ed* 2011; 50: 4378–4381.
- [47] Mai H-X, Sun L-D, Zhang Y-W, et al. Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes. *J Phys Chem B* 2005; 109: 24380–24385.
- [48] Esposito V, Kabir A, Rosa M, et al. Tuning diffusion paths in shaped ceria nanocrystals. *CrystEngComm* 2019; 21: 4025–4029.
- [49] Kulkarni SK. *Nanotechnology: Principles and Practices*. Cham: Springer International Publishing. Epub ahead of print 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-09171-6.
- [50] Rafique M, Tahir MB, Rafique MS, et al. Nanostructure materials and their classification by dimensionality. In: *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*. Elsevier, pp. 27–44.
- [51] Boles MA, Ling D, Hyeon T, et al. The surface science of nanocrystals. *Nat Mater* 2016; 15: 141–153.
- [52] Magnetic and pH-responsive magnetic nanocarriers. *Stimuli Responsive Polym Nanocarriers Drug Deliv Appl* 2019; 37–85.
- [53] Bashir S, Liu J. Overviews of Synthesis of Nanomaterials. In: *Advanced Nanomaterials and their Applications in Renewable Energy*. Elsevier, pp. 51–115.
- [54] Talapin DV, Lee J-S, Kovalenko MV, et al. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chem Rev* 2010; 110: 389–458.
- [55] Bilecka I, Niederberger M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale* 2010; 2: 1358.
- [56] Danks AE, Hall SR, Schnepf Z. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater Horiz* 2016; 3: 91–112.

- [57] Ahn T, Kim JH, Yang H-M, et al. Formation Pathways of Magnetite Nanoparticles by Coprecipitation Method. *J Phys Chem C* 2012; 116: 6069–6076.
- [58] Sun Z, Liao T, Kou L. Strategies for designing metal oxide nanostructures. *Sci China Mater* 2017; 60: 1–24.
- [59] Nikam AV, Prasad BLV, Kulkarni AA. Wet chemical synthesis of metal oxide nanoparticles: a review. *CrystEngComm* 2018; 20: 5091–5107.
- [60] Rodrigues TS, Zhao M, Yang T, et al. Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: A Comprehensive Review on the Reductants. *Chem – Eur J* 2018; 24: 16944–16963.
- [61] Burda C, Chen X, Narayanan R, et al. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem Rev* 2005; 105: 1025–1102.
- [62] Wu Z, Yang S, Wu W. Shape control of inorganic nanoparticles from solution. *Nanoscale* 2016; 8: 1237–1259.
- [63] LaMer VK. Nucleation in Phase Transitions. *Ind Eng Chem* 1952; 44: 1270–1277.
- [64] Marqusee JA, Ross J. Theory of Ostwald ripening: Competitive growth and its dependence on volume fraction. *J Chem Phys* 1984; 80: 536–543.
- [65] Thanh NTK, Maclean N, Mahiddine S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem Rev* 2014; 114: 7610–7630.
- [66] Lin M, Tan HR, Tan JPY, et al. Understanding the Growth Mechanism of α -Fe₂O₃ Nanoparticles through a Controlled Shape Transformation. *J Phys Chem C* 2013; 117: 11242–11250.
- [67] Baldan A. Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to the γ -precipitates in nickel-base superalloys. 27.
- [68] Penn RL. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. *Science* 1998; 281: 969–971.
- [69] Ivanov VK, Fedorov PP, Baranchikov AY, et al. Oriented attachment of particles: 100 years of investigations of non-classical crystal growth. *Russ Chem Rev* 2014; 83: 1204.
- [70] Zhang Q, Liu S-J, Yu S-H. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future. *J Mater Chem* 2009; 19: 191–207.
- [71] Layek A, Mishra G, Sharma A, et al. A Generalized Three-Stage Mechanism of ZnO Nanoparticle Formation in Homogeneous Liquid Medium. *J Phys Chem C* 2012; 116: 24757–24769.
- [72] LaMer VK, Dinegar RH. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J Am Chem Soc* 1950; 72: 4847–4854.
- [73] Zhu D, Qiao M, Liu J, et al. Engineering pristine 2D metal–organic framework nanosheets for electrocatalysis. *J Mater Chem A* 2020; 8: 8143–8170.
- [74] Jun Y, Casula MF, Sim J-H, et al. Surfactant-Assisted Elimination of a High Energy Facet as a Means of Controlling the Shapes of TiO₂ Nanocrystals. *J Am Chem Soc* 2003; 125: 15981–15985.
- [75] Qu L, Peng ZA, Peng X. Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals. *Nano Lett* 2001; 1: 333–337.
- [76] Peng ZA, Peng X. Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor. *J Am Chem Soc* 2001; 123: 183–184.
- [77] Sanjay SS. Synthesis Of Lamellar Porous Photocatalytic Nano ZnO With The Help Of Anionic Surfactant. *Adv Mater Lett* 2013; 4: 378–384.

- [78] Nicolosi V, Chhowalla M, Kanatzidis MG, et al. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* 2013; 340: 1226419–1226419.
- [79] Zhang X, Xie Y. Recent advances in free-standing two-dimensional crystals with atomic thickness: design, assembly and transfer strategies. *Chem Soc Rev* 2013; 42: 8187.
- [80] Hu S, Wang X. Ultrathin nanostructures: smaller size with new phenomena. *Chem Soc Rev* 2013; 42: 5577.
- [81] Nguyen T-D. From formation mechanisms to synthetic methods toward shape-controlled oxide nanoparticles. *Nanoscale* 2013; 5: 9455.
- [82] Wang T, Lu W, Yang Q, et al. In Situ Observation of Nucleation and Crystallization of a Single Nanoparticle in Transparent Media. *J Phys Chem C* 2020; 124: 15533–15540.
- [83] Alves A, Bergmann CP, Berutti FA, et al. *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*. 2016.
- [84] Low temperature route towards new materials: solvothermal synthesis of metal chalcogenides in ethylenediamine. *Coord Chem Rev* 1999; 190–192: 707–735.
- [85] Zhang B. Chapter 3 - Principles, Methods, Formation Mechanisms, and Structures of Nanomaterials Prepared in the Liquid Phase. In: Zhang B (ed) *Physical Fundamentals of Nanomaterials*. Boston: William Andrew Publishing, pp. 71–111.
- [86] Ashik UPM, Kudo S, Hayashi J. Chapter 2 - An Overview of Metal Oxide Nanostructures. In: Mohan Bhagyaraj S, Oluwafemi OS, Kalarikkal N, et al. (eds) *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. Woodhead Publishing, pp. 19–57.
- [87] Dolgoplova EA, Ivanova OS, Ivanov VK, et al. Microwave-hydrothermal synthesis of gadolinium-doped nanocrystalline ceria in the presence of hexamethylenetetramine. *Russ J Inorg Chem* 2012; 57: 1303–1307.
- [88] Polezhaeva OS, Yaroshinskaya NV, Ivanov VK. Formation mechanism of nanocrystalline ceria in aqueous solutions of cerium(III) nitrate and hexamethylenetetramine. *Inorg Mater* 2008; 44: 51–57.
- [89] Hu S, Wang X. Ultrathin nanostructures: smaller size with new phenomena. *Chem Soc Rev* 2013; 42: 5577.
- [90] Nicolosi V, Chhowalla M, Kanatzidis MG, et al. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* 2013; 340: 1226419.
- [91] Wang F, Seo J-H, Luo G, et al. Nanometre-thick single-crystalline nanosheets grown at the water–air interface. *Nat Commun* 2016; 7: 1–7.
- [92] Zhang X, Xie Y. Recent advances in free-standing two-dimensional crystals with atomic thickness: design, assembly and transfer strategies. *Chem Soc Rev* 2013; 42: 8187–8199.
- [93] Esposito V, Gadea C, Hjelm J, et al. Fabrication of thin yttria-stabilized-zirconia dense electrolyte layers by inkjet printing for high performing solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2015; 273: 89–95.
- [94] Li T, Miras HN, Song Y-F. Polyoxometalate (POM)-Layered Double Hydroxides (LDH) Composite Materials: Design and Catalytic Applications. *Catalysts* 2017; 7: 260.
- [95] Lévy F (ed). *Intercalated Layered Materials*. Springer Netherlands. Epub ahead of print 1979. DOI: 10.1007/978-94-009-9415-7.

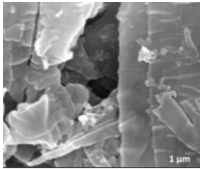
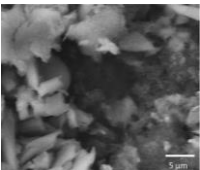
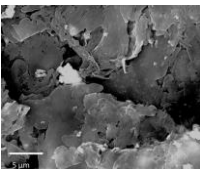
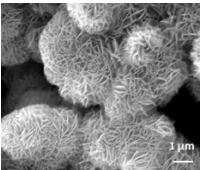
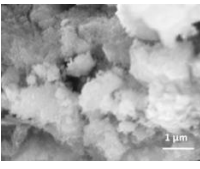
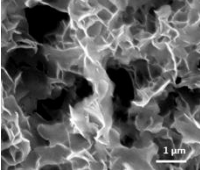
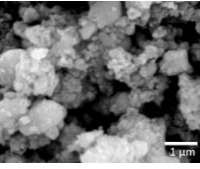
- [96] Wan J, Lacey SD, Dai J, et al. Tuning two-dimensional nanomaterials by intercalation: materials, properties and applications. *Chem Soc Rev* 2016; 45: 6742–6765.
- [97] Taniguchi T, Sonoda Y, Echikawa M, et al. Intense Photoluminescence from Ceria-Based Nanoscale Lamellar Hybrid. *ACS Appl Mater Interfaces* 2012; 4: 1010–1015.
- [98] Sun Z, Liao T, Dou Y, et al. Generalized self-assembly of scalable two-dimensional transition metal oxide nanosheets. *Nat Commun* 2014; 5: 3813.
- [99] Vadivel M, Babu RR, Arivanandhan M, et al. Role of SDS surfactant concentrations on the structural, morphological, dielectric and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles. *RSC Adv* 2015; 5: 27060–27068.
- [100] Adachi-Pagano M, Forano C, Besse J-P. Delamination of layered double hydroxides by use of surfactants. *Chem Commun* 2000; 91–92.
- [101] Machado MFS, Moraes LPR, Monteiro NK, et al. Low Temperature Synthesis and Properties of Gadolinium-Doped Cerium Oxide Nanoparticles. *ECS Trans* 2017; 78: 387–394.
- [102] Machado M, Moraes LPR, Rodrigues LN, et al. Evaluation of Fe-Doped CGO Electrolyte for Application in IT-SOFCs. *ECS Trans* 2019; 91: 1209–1216.
- [103] Pichon BP, Mezy A, Tedenac J-C, et al. A soft chemistry route to prepare hybrid ZnO nanostructured films with a lamellar structure. *New J Chem* 2009; 33: 2350.
- [104] Ma R, Sasaki T. Nanosheets of Oxides and Hydroxides: Ultimate 2D Charge-Bearing Functional Crystallites. *Adv Mater* 2010; 22: 5082–5104.
- [105] Dou Y, Zhang L, Xu J, et al. Manipulating the Architecture of Atomically Thin Transition Metal (Hydr)oxides for Enhanced Oxygen Evolution Catalysis. *ACS Nano* 2018; 12: 1878–1886.
- [106] Fterich M, Nasr FB, Lefi R, et al. Effect of concentration of hexamethylenetetramine in structure, microstructure and optical properties of CuO nanoparticles synthesized by hydrothermal route. *Mater Sci Semicond Process* 2016; 43: 114–122.
- [107] Rijt MMJ van, Oosterlaken BM, Friedrich H, et al. Controlled titration-based ZnO formation. *CrystEngComm* 2021; 23: 3340–3348.
- [108] McGinty J, Yazdanpanah N, Price C, et al. CHAPTER 1 Nucleation and Crystal Growth in Continuous Crystallization. 2020; 1–50.
- [109] NH_4F assisted and morphology-controlled fabrication of ZnCo_2O_4 nanostructures on Ni-foam for enhanced energy storage devices. *J Alloys Compd* 2019; 781: 245–254.
- [110] Yin S, Minamidate Y, Sato T. Synthesis of Monodispersed Plate-Like CeO_2 Particles by Precipitation Process in Sodium Hydrogen Carbonate Solution. *Adv Sci Technol* 2010; 63: 30–35.
- [111] Fouilloux S, Daillant J, Thill A. Single step synthesis of 5–30nm monodisperse silica nanoparticles: Important experimental parameters and modeling. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 2012; 393: 122–127.
- [112] Dai Q, Bai S, Li H, et al. Template-free and non-hydrothermal synthesis of CeO_2 nanosheets via a facile aqueous-phase precipitation route with catalytic oxidation properties. *CrystEngComm* 2014; 16: 9817–9827.
- [113] Ho C, Yu JC, Kwong T, et al. Morphology-Controllable Synthesis of Mesoporous CeO_2 Nano- and Microstructures. *Chem Mater* 2005; 17: 4514–4522.

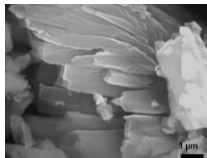
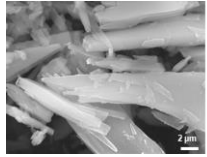
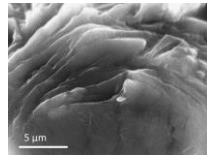
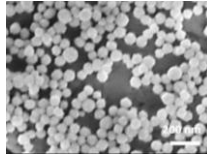
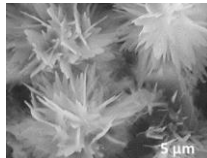
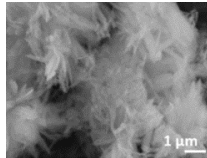
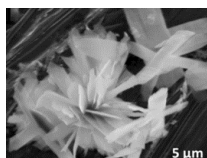
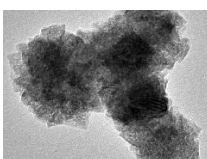
- [114] Liu Z, Li X, Mayyas M, et al. Growth mechanism of ceria nanorods by precipitation at room temperature and morphology-dependent photocatalytic performance. *CrystEngComm* 2017; 19: 4766–4776.
- [115] Zhang D, Fu H, Shi L, et al. Carbon nanotube assisted synthesis of CeO₂ nanotubes. *J Solid State Chem* 2007; 180: 654–660.
- [116] Backes C, Szydłowska BM, Harvey A, et al. Production of Highly Monolayer Enriched Dispersions of Liquid-Exfoliated Nanosheets by Liquid Cascade Centrifugation. *ACS Nano* 2016; 10: 1589–1601.
- [117] Sun C, Rajasekhara S, Goodenough JB, et al. Monodisperse Porous LiFePO₄ Microspheres for a High Power Li-Ion Battery Cathode. *J Am Chem Soc* 2011; 133: 2132–2135.
- [118] Lin M, Fu ZY, Tan HR, et al. Hydrothermal Synthesis of CeO₂ Nanocrystals: Ostwald Ripening or Oriented Attachment? *Cryst Growth Des* 2012; 12: 3296–3303.
- [119] Dong C, Zhou Y, Ta N, et al. Formation mechanism and size control of ceria nanocubes. *CrystEngComm* 2020; 22: 3033–3041.
- [120] Sikdar N, Bhogra M, Waghmare UV, et al. Oriented attachment growth of anisotropic meso/nanoscale MOFs: tunable surface area and CO₂ separation. *J Mater Chem A* 2017; 5: 20959–20968.
- [121] Tang CC, Bando Y, Liu BD, et al. Cerium Oxide Nanotubes Prepared from Cerium Hydroxide Nanotubes. *Adv Mater* 2005; 17: 3005–3009.
- [122] Batista RM, Muccillo ENS. Dilatometry analysis of the sintering process of nanostructured gadolinia-doped ceria. *J Therm Anal Calorim* 2016; 126: 1007–1013.
- [123] de Florio DZ, Esposito V, Traversa E, et al. Master sintering curve for Gd-doped CeO₂ solid electrolytes. *J Therm Anal Calorim* 2009; 97: 143.
- [124] Chen P-L, Chen I-W. Sintering of Fine Oxide Powders: I, Microstructural Evolution. *J Am Ceram Soc* 1996; 79: 3129–3141.
- [125] Gan K, Lu Y, Wu J, et al. In situ coagulation of yttria-stabilized zirconia ceramic with enhancement of green body via polyvinyl pyrrolidone crosslink. *J Appl Polym Sci* 2020; 137: 48889.
- [126] Marani D, Sudireddy BR, Bentzen JJ, et al. Colloidal stabilization of cerium-gadolinium oxide (CGO) suspensions via rheology. *J Eur Ceram Soc* 2015; 35: 2823–2832.
- [127] Xu H, Cheng K, Chen M, et al. Interdiffusion between gadolinia doped ceria and yttria stabilized zirconia in solid oxide fuel cells: Experimental investigation and kinetic modeling. *J Power Sources* 2019; 441: 227152.
- [128] Kiebach R, Zhang W-W, Zhang W, et al. Stability of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ cathodes during sintering and solid oxide fuel cell operation. *J Power Sources* 2015; 283: 151–161.
- [129] Bauerle JE. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *J Phys Chem Solids* 1969; 30: 2657–2670.
- [130] Lai W, Haile SM. Impedance Spectroscopy as a Tool for Chemical and Electrochemical Analysis of Mixed Conductors: A Case Study of Ceria. *J Am Ceram Soc* 2005; 88: 2979–2997.
- [131] Muccillo ENS. Condutores de íons oxigênio: uma breve revisão. *Cerâmica* 2008; 54: 129–144.
- [132] Adler SB. Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. *Chem Rev* 2004; 104: 4791–4844.

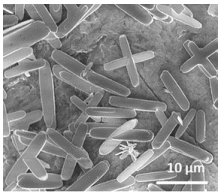
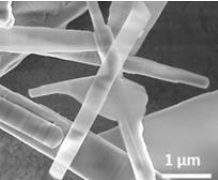
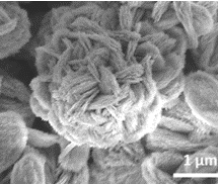
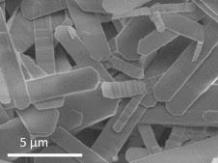
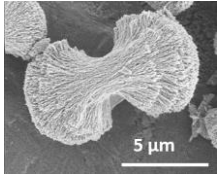
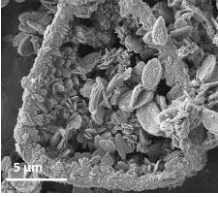
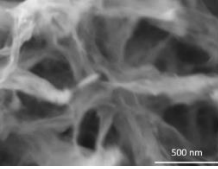
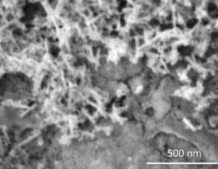
- [133] Wang H, Yakal-Kremiski KJ, Yeh T, et al. Mechanisms of Performance Degradation of (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ} Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. *J Electrochem Soc* 2016; 163: F581–F585.
- [134] Knibbe R, Hjelm J, Menon M, et al. Cathode-Electrolyte Interfaces with CGO Barrier Layers in SOFC: Cathode-Electrolyte Interfaces in IT-SOFCs. *J Am Ceram Soc* 2010; 93: 2877–2883.
- [135] Mehranjani AS, Cumming DJ, Sinclair DC, et al. Low-temperature co-sintering for fabrication of zirconia/ceria bi-layer electrolyte via tape casting using a Fe₂O₃ sintering aid. *J Eur Ceram Soc* 2017; 37: 3981–3993.
- [136] Choi H-J, Na Y-H, Kwak M, et al. Development of solid oxide cells by co-sintering of GDC diffusion barriers with LSCF air electrode. *Ceram Int* 2017; 43: 13653–13660.
- [137] Morales M, Pesce A, Slodczyk A, et al. Enhanced Performance of Gadolinia-Doped Ceria Diffusion Barrier Layers Fabricated by Pulsed Laser Deposition for Large-Area Solid Oxide Fuel Cells. *ACS Appl Energy Mater* 2018; 1: 1955–1964.
- [138] Hong YS, Kim SH, Kim WJ, et al. Fabrication and characterization GDC electrolyte thin films by e-beam technique for IT-SOFC. *Curr Appl Phys* 2011; 11: S163–S168.
- [139] Nguyen T, Kobayashi K, Honda T, et al. Preparation and evaluation of doped ceria interlayer on supported stabilized zirconia electrolyte SOFCs by wet ceramic processes. *Solid State Ion* 2004; 174: 163–174.
- [140] Rodrigues TS, de Moura ABL, e Silva FA, et al. Ni supported Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-δ} nanowires: An efficient catalyst for ethanol steam reforming for hydrogen production. *Fuel* 2019; 237: 1244–1253.
- [141] Moraes TS, Neto RCR, Ribeiro MC, et al. Effects of Ceria Morphology on Catalytic Performance of Ni/CeO₂ Catalysts for Low Temperature Steam Reforming of Ethanol. *Top Catal* 2015; 58: 281–294.
- [142] Ratchahat S, Surathitmethakul S, Thamungkit A, et al. Catalytic performance of Ni/CeO₂ catalysts prepared from different routes for CO₂ methanation. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2021; 121: 184–196.
- [143] Ma Y, Liu J, Chu M, et al. Enhanced Low-Temperature Activity of CO₂ Methanation Over Ni/CeO₂ Catalyst. *Catal Lett*. Epub ahead of print 28 May 2021. DOI: 10.1007/s10562-021-03677-7.
- [144] Vecchietti J, Lustemberg P, Fornero EL, et al. *Controlled Selectivity for Ethanol Steam Reforming Reaction over Doped CeO₂ Surfaces: The Role of Gallium*. Preprint. Epub ahead of print 11 May 2020. DOI: 10.26434/chemrxiv.12272192.v1.
- [145] Wurzler GT, Rabelo-Neto RC, Mattos LV, et al. Steam reforming of ethanol for hydrogen production over MgO—supported Ni-based catalysts. *Appl Catal Gen* 2016; 518: 115–128.
- [146] Dantas SC, Resende KA, Ávila-Neto CN, et al. Nickel supported catalysts for hydrogen production by reforming of ethanol as addressed by in situ temperature and spatial resolved XANES analysis. *Int J Hydrog Energy* 2016; 41: 3399–3413.

9 APÊNDICE

Tabela 6. Sumário das amostras sintetizadas no trabalho, com imagens de MEV representativas e resumo dos principais parâmetros de síntese utilizados.

Síntese	Amostra	Procedimento	Morfologia	Pág.
Síntese top-down em autoclave (STA)	CeO ₂	Reação hidrotermal a 80 °C por 6 h, com HMTA e SDS		67
	CGO 80 °C	Reação hidrotermal a 80 °C por 6 h, com HMTA e SDS		68
	CGO 120 °C	Reação hidrotermal a 120 °C por 6 h, com HMTA e SDS		68
Síntese top-down em refluxo (STR)	CGO sobrenadante	Refluxo a 80 °C por 10 h., com HMTA e SDS. Sobrenadante obtido após a centrifugação da amostra		73
	CGO precipitado	Refluxo a 80 °C por 10 h., com HMTA e SDS. Precipitado obtido após a centrifugação da amostra		74
	CGO esfoliado	Esfoliação com butanol em refluxo por 24 h da amostra CGO sobrenadante		75
	CGO STR	Refluxo a 80 °C por 10 h., com HMTA. Precipitado obtido após a centrifugação da amostra		78

Síntese top-down em béquer (STB)	CGO 10 °C	Síntese em sistema aberto e sem agitação, a 10 °C por 14 dias, com HMTA e SDS		83
	CGO 30 °C	Síntese em sistema aberto e sem agitação, a 30 °C por 14 dias, com HMTA e SDS		83
	CGO 30 °C esfoliada	Esfoliação com etanol em ultrassom por 6 h da amostra CGO 30 °C		86
Síntese bottom-up em béquer (SBB) – Grupo N	CGO + HMTA	Síntese com nitratos de Ce e Gd ($6 \cdot 10^{-3}$ M) em sistema aberto e sem agitação, a 10 °C por 4 dias, com HMTA ($5 \cdot 10^{-4}$ M)		93
	CGO SBB-N-0	Síntese com nitratos de Ce e Gd ($5 \cdot 10^{-2}$ M) em sistema aberto e sem agitação, a 10 °C por 4 dias, com HMTA ($4 \cdot 10^{-3}$ M)		95
	CGO SBB-N-evap	Precipitado obtido pela evaporação do solvente da amostra SBB-N-0, realizada a 60 °C		95
	CGO SBB-N-P	Precipitado produzido após adição de K_2CO_3 à amostra SBB-N-0		95
	CGO SBB-N-dec	Precipitado obtido pela decantação natural da amostra SBB-N-0 em temperatura ambiente		98

Síntese <i>bottom-up</i> em béquer (SBB) Grupo P	CeO ₂ SBB-P 25 °C	Céria produzida na reação de coprecipitação utilizando NaHCO ₃ , a 25 °C por 1 h, com agitação		105
	CeO ₂ SBB-P 90 °C adição lenta de NaHCO ₃	Céria produzida na reação de coprecipitação adicionando lentamente (0,05 mL.s ⁻¹) NaHCO ₃ , a 90 °C por 1 h, com agitação.		108
	CeO ₂ SBB-P 90 °C adição rápida de NaHCO ₃	Céria produzida na reação de coprecipitação adicionando rapidamente (5 mL.s ⁻¹) NaHCO ₃ , a 90 °C por 1 h, com agitação.		108
	CGO SBB-P 90 °C 1 h	CGO produzido na reação de coprecipitação utilizando NaHCO ₃ , a 90 °C por 1 h, com agitação		115
	CGO SBB-P 90 °C 24 h	CGO produzido na reação de coprecipitação utilizando NaHCO ₃ , a 90 °C por 24 h, sem agitação		115
	CGO SBB-P 90 °C 24 h	CGO produzido na reação de coprecipitação utilizando NaHCO ₃ , a 90 °C por 24 h, com agitação		115
Síntese <i>bottom-up</i> em béquer (SBB) Grupo E	CGO SBB-E-3k	CGO produzido na reação de coprecipitação com NaOH, utilizando agente de nucleação HMTA e agente estabilizante EG, após centrifugação à 3000 rpm		121
	CGO-SBB-E-8k	CGO produzido na reação de coprecipitação com NaOH, utilizando agente de nucleação HMTA e agente estabilizante EG, após centrifugação à 8000 rpm		123

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
