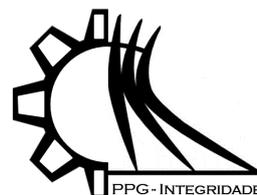




SSN 2447-6102



Article

Preparo, sinterização e caracterização de eletrólitos sólidos baseados em Céria-Zircônia

Queiroz, C.G.R.¹, Silva, C.R.M.², Muñoz, R.A.³

¹ Universidade de Brasília – Faculdade de Tecnologia; galeno.celso@gmail.com

² Universidade de Brasília – Faculdade de Tecnologia; cosmeroberto@gmail.com

³ Universidade de Brasília – Faculdade do Gama; r1o2d3r4i5@gmail.com

Received: 08/10/2019; Accepted: 10/12/2019; Published: 16/02/2020

Resumo: Apresentando estrutura fluorita e fácil dopagem com terras raras, responsáveis por manter a estabilidade e formação de vacâncias de oxigênio, os eletrólitos sólidos baseados em cério são o principal foco em pesquisa para células a combustível de temperatura intermediária (700°C). Esta pesquisa busca fazer a múltipla dopagem do óxido de cério ($Ce_{0,8}Gd_{0,18}Sm_{0,02}O_{1,9}$), com óxido de zircônia ($Zr_{0,9}Y_{0,1}O_2$), em concentração de 10,20, 30 e 40%. O preparo do óxido dopado se deu utilizando a síntese química do método Pechini. O pó refinado obtido graças à técnica foi moído em moinho de alta energia, conformado em prensagem uniaxial a frio, e sinterizado em duas diferentes curvas de sinterização: A primeira, com apenas um patamar em 1500°C, e a segunda em duas etapas, com patamar em 1650°C seguido de resfriamento e patamar de 1500°C. As propriedades físicas e químicas das amostras foram avaliadas através do TGA (análise termogravimétrica), DRX (difração de raio-X), densidade e avaliação da superfície através do MEV (microscopia eletrônica de varredura). A avaliação das características resistivas das amostras foi avaliada através da espectroscopia de impedância, na faixa de 310°C a 385°C. O resultado proporcionou a avaliação da condutividade e da energia de ativação das amostras através do gráfico de Arrhenius. Foi observado que as amostras com maior porcentagem de óxido de cério, assim como as amostras sinterizadas na rampa de sinterização em 2 etapas, apresentaram menor energia de ativação e maior condutividade.

Palavras chave: Cério; Eletrólito sólido; Método Pechini ; Óxido misto; Zircônia.

Preparation, sinterization and characterization of solid electrolytes based on Ceria-Zirconia

Abstract: Featuring fluorite structure and easy doping with rare earths, responsible for maintaining the stability and formation of oxygen vacancies, cerium-based solid electrolytes are the main focus in research for intermediate temperature fuel cells (700 ° C). The research pursue the multiple doping of cerium oxide ($Ce_{0,8}Gd_{0,18}Sm_{0,02}O_{1,9}$) with zirconia oxide ($Zr_{0,9}Y_{0,1}O_2$) in concentration of 10,20, 30 and 40%. Preparation of the doped oxide was done using the chemical synthesis of the Pechini method. The refined powder obtained by the technique was milled in a high energy mill, shaped in a cold uniaxial pressing, and sintered in two different sintering curves: The first, with only one step at 1500°C, and the second in two stages, with plateau at 1650°C followed by cooling and plateau of 1500°C. The physical and chemical properties of the samples were evaluated through TGA (Thermogravimetric analysis), XRD (X-Ray diffraction), density and surface evaluation through SEM (Scattering electron microscopy). The evaluation of the resistive characteristics of the samples was evaluated through the Impedance Spectroscopy, evaluated in the range of 310°C to 385°C. The result provided the evaluation of the conductivity and activation energy of the samples through the Arrhenius graph. It was observed that the samples with higher percentage of cerium oxide, as well as sintered samples in the sintering ramp in 2 stages, showed lower activation energy and higher conductivity.

Keywords: Ceria; Mixed oxide; Pechini method; Solid electrolyte, Zirconia.



1. Introdução

Buscando a flexibilidade de combustível, a tecnologia das células a combustível faz uso de diferentes propriedades do eletrólito, seu principal componente, o desenvolvimento tecnológico para a geração de energia mais limpa e eficiente. O principal modelo de célula a combustível a obter grande eficiência e flexibilidade de combustível é a célula a combustível de óxido sólido (SOFC - *Solid Oxide Fuel Cell*), caracterizada como um equipamento de operação em alta temperatura. Comercialmente, este equipamento apresenta tecnologia de eletrólito sólido baseado em zircônia. Sua estrutura fluorita após estabilização com ítrio apresenta condutividade de íons de oxigênio em alta temperatura, a aproximadamente 1000°C (AHN,2005).

A estabilização da zircônia em estrutura fluorita através do ítrio proporciona a formação de vacâncias de oxigênio nesta estrutura, proporcionando o transporte de íons de oxigênio através dessas. O aumento da temperatura favorece a formação destes defeitos, sendo a condutividade de íons diretamente ligada à temperatura de operação (SAMMES,2005). Apesar da boa instabilidade física e química em diferentes condições, a alta temperatura necessária para uma condutividade adequada faz com que a eficiência e aplicações desta tecnologia sejam limitadas, uma vez que grande energia é necessária para ser iniciado o funcionamento do equipamento, afetando diretamente sua eficiência geral, e inviabilizando seu uso em aplicações móveis, por exemplo, sendo então utilizado principalmente como fonte de energia para grandes instalações de maneira fixa (LARMINIE,2003).

Os eletrólitos de cério apresentam a estrutura fluorita em seu estado natural, apresentando condutividade de íons de oxigênio em temperaturas inferiores, aproximadamente 600°C (MORI,2007). Em seu estado puro, apresentam grande instabilidade em condições de baixa pressão parcial de oxigênio quando em altas temperaturas (STEELE,2001). A dopagem com elementos de terras raras busca a estabilização do eletrólito nestas condições. A substituição dos cátions de cério por cátions de terras raras como gadolínio e samário proporciona a formação das vacâncias de oxigênio. A múltipla dopagem proporciona uma melhora nas condições e distribuições destas vacâncias, melhorando a condutividade. (CAJAS,2017). A mistura de óxido de cério e de zircônio busca obter um material que possua características de ambos os eletrólitos (FUENTES,2008).

Óxido misto de céria e zircônia são preparados, em composição com adição crescente de óxido de zircônia estabilizado com ítrio, em concentração de 10, 20, 30 e 40%, em óxido de cério dopado com gadolínio e codopado com samário. O material passa por procedimento de síntese igual, apenas com a variação da rampa de sinterização, a primeira com patamar em 1500°C, e o segundo com sinterização em duas etapas, com patamar de 1650°C seguido de patamar de 1500°C. A caracterização do material busca avaliar os efeitos das diferentes composições e o efeito da sinterização nas propriedades e respostas condutivas.

2. Materiais e Métodos

O processo de síntese das amostras se dá por etapas. Amostras são colhidas de cada composição em diferentes momentos do processo para diferentes avaliações, como apresentado na Figura 1: Procedimento de projeto. Diferentes amostras foram retiradas em determinadas etapas com o intuito de realizar os testes experimentais

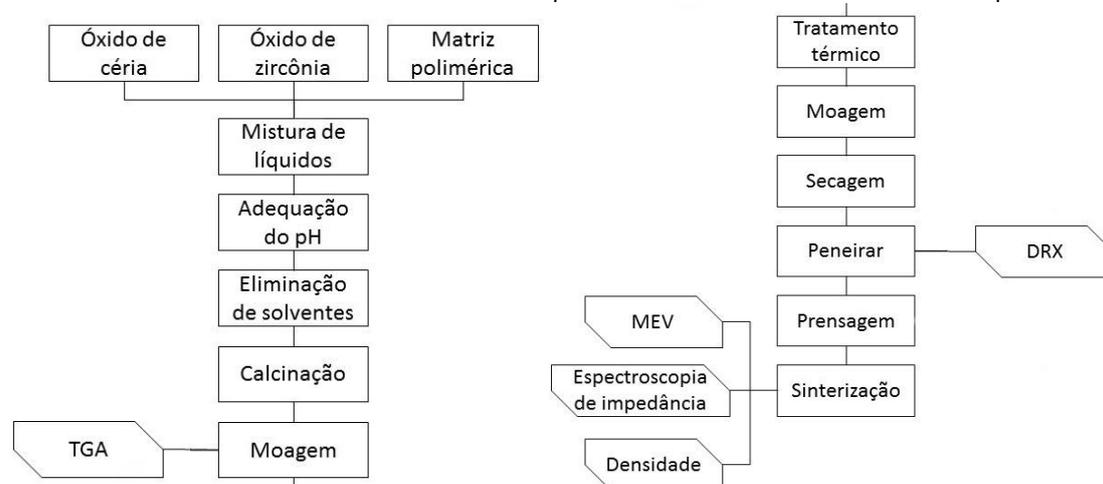


Figura 1: Procedimento de projeto

A técnica de síntese utilizada para a obtenção do pó de óxido misto foi o Pechini (1967), por ser uma técnica simples, e proporcionar uma elevada homogeneidade no material misto e dopado, com tamanho de partícula reduzido e custo baixo (LESSING,1999). Três soluções foram preparadas: a primeira, referente ao preparo do óxido de cério dopado com gadolínio e codopado com samário na composição $Ce_{0,8}Gd_{0,18}Sm_{0,02}O_{1,9}$. Os precursores utilizados na primeira solução foram nitratos hidratados, que foram diluídos em mistura de água e álcool. A segunda solução, referente ao óxido de zircônia de composição $Zr_{0,9}Y_{0,1}O_2$, foi preparada utilizando precursores em forma de carbonatos, e estes foram misturados a uma solução de 2,6M de ácido nítrico (HNO_3). Por fim, a última solução preparada foi a matriz polimérica, responsável por distribuir homogeneamente os cátions metálicos. A matriz foi preparada com uma mistura de ácido cítrico e etilenoglicol, em constante agitação.

As três soluções foram misturadas à temperatura ambiente, em constante agitação por 30 minutos. O pH da mistura foi então alterado através da adição controlada de hidróxido de amônia. Busca-se um pH básico em torno de 9, visto que, quando sintetizado em soluções básicas, o pó obtido na técnica Pechini apresenta característica mais refinada, o que na metalurgia do pó, proporciona melhores resultados posteriormente na conformação e sinterização de corpos de prova em disco(KUMAR,1992).

Após a adequação do pH da solução, esta foi mantida em constante aquecimento e agitação em temperatura de aproximadamente 170°C para que houvesse a eliminação dos solventes. Ao fim do processo, o material viscoso obtido foi levado ao forno à temperatura de 250°C por 3 horas. O material obtido ao fim deste processo apresenta característica esponjosa e frágil. Este material foi moído manualmente em um almofariz. O pó obtido neste momento foi avaliado por análise termogravimétrica (TGA), para definir-se a temperatura de tratamento térmico (calcinação), para a completa eliminação dos solventes e da matriz polimérica, a fim de se obter o pó de óxido na composição pretendida. O resultado do TGA, apresentado posteriormente, indicou uma temperatura de 600°C para eliminação de maior parte do material volátil ainda presente. O pó então foi levado ao forno nesta temperatura por um período de 2 horas.

Por fim, o pó cerâmico obtido foi moído por moinho de atrição de alta energia, para obtenção de um pó ainda mais refinado, através da quebra de aglomerados(SURYANARAYANA,2001).. O recipiente e haste do moedor foram preparados em polipropileno, para evitar contaminação química. Foram utilizadas bolas de zircônia de 2mm de diâmetro como corpo moedor, em meio líquido com álcool etílico. O processo de moagem se deu por 2 horas, a 1000 rpm. O material, disperso em meio líquido, passou por secagem a 120°C por 18 horas, e foi finalmente peneirado em peneira granulométrica com abertura de 0,045mm.

Para observa se o pó obtido resultou em um material com estrutura fluorita, assim como é esperado de um óxido de céria dopado, este foi avaliado na Difração de Raio X. Os dados obtidos da avaliação também são utilizados para obtenção da densidade teórica do material, através da técnica de refinamento de Rietveld, realizada através do software EXPGUI, utilizando a interface gráfica GSAS (General Structura Analysis System). Para a avaliação do difração de raio-x (DRX), foi utilizado passo de 0,02°, entre 10° e 80°.

As amostras em pellets foram conformadas por prensagem uniaxial a frio, em matriz metálica de 10mm de diâmetro, e prensado com carga de 124 MPa, com aplicação de carga por 30 segundos, seguido de súbita eliminação da carga.

Amostras das quatro composições propostas foram submetidas a duas diferentes rampas de sinterização. Na primeira, a temperatura máxima atingida foi de 1500°C, onde foi mantido o patamar por um período de 5 horas. A segunda rampa de sinterização teve temperatura máxima de 1650°C, com patamar nesta temperatura por apenas cinco minutos, seguido de resfriamento natural no forno, até atingir a temperatura de 1500°C, onde foi mantido por um período de 4 horas. Para ambas as rampas de sinterização, a taxa de aquecimento foi de 5°C/min até atingir a temperatura de 1000°C, onde a temperatura foi mantida por 5 minutos, e posteriormente o novo aquecimento com taxa de 2°C/min até a temperatura máxima de cada rampa.

Os corpos de prova pronto foram avaliados na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para observação das características da superfície das amostras, como o tamanho dos grãos. A avaliação do tamanho médio dos grãos foi feita através do método Heyn, definido pela American Society for Testing and Materials (ASTM,2013). Os corpos de prova também foram avaliados quanto a sua densidade aparente, através da técnica de Arquimedes (MAZALI,2010), técnica que possibilita a obtenção da densidade de corpos porosos. A razão entre a densidade obtida e a densidade teórica calcula através dos resultados do DRX é dada como a Densidade Relativa das amostras.

Avaliação de Espectroscopia de Impedância avalia a resposta das amostras a estímulos de campo elétrico alternado (RODRIGUES,2015)(BARSOUKOV,2005). Após o preparo da amostra através do lixamento das superfícies, essas tiveram apenas suas faces metalizadas em ouro. As amostras foram avaliadas em diferentes temperaturas, variando de 235° a 385°C, na faixa de frequência de 10⁶ Hz a 0,1 Hz, com o intuito de observar as diferentes contribuições para a

resistividade da amostra, sendo possível separar quanto da resistividade de cada amostra é responsabilidade do grão, do contorno do grão, ou apenas do eletrodo do equipamento de avaliação (IRVINE,1990)(CHINAGLIA,2008)

Após a análise do gráfico de impedância, e obtenção da contribuição da resistividade do grão e do contorno de grão, é definida a resistividade total. O inverso da resistividade total é a condutividade total das amostras para dada temperatura avaliada. Com os dados das avaliações de diferentes temperaturas avaliadas, é possível desenvolver o gráfico de Arrhenius, através da Equação (1) (NOBRE,2016):

$$\log(\sigma) = \log(\sigma_0) + \frac{-Ea}{KT} \log(\exp^1) \tag{1}$$

Onde

$$a = \frac{Ea}{K} \log(\exp^1) \tag{2}$$

O gráfico de Arrhenius pode ser linearizado, podendo-se então, através da equação (2), obter a energia de ativação de todas as amostras. Busca-se eletrólitos condutores de ions de oxigênio que possuam valores de aproximadamente 1Ev (SUBBARAO,2012).

3. Resultados e Discussões

3.1. Análise Térmica

Fo utilizado o equipamento Analisador Termogravimétrico Q600 SDT, da TA Instruments. A análise termogravimétrica foi realizada para observar, entre uma faixa da temperatura ambiente até 900°C, com aquecimento a 10°C/min em atmosfera de ar sintético, a variação do peso da amostra, decorrente da eliminação de solventes e da matriz polimérica. A Figura 2 apresenta o resultado para as quatro amostras.

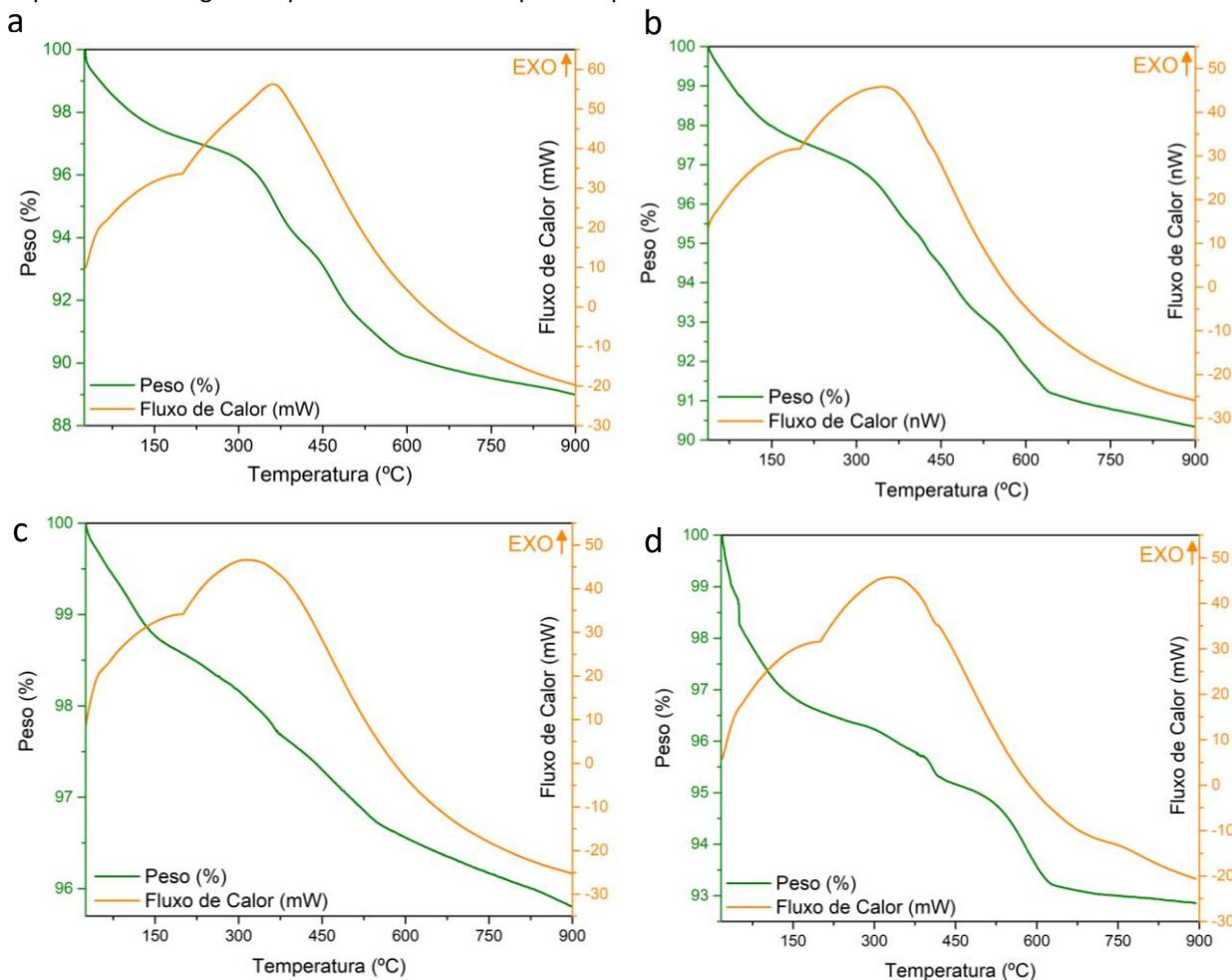


Figura 2: Análise Térmica a) Ce60%Zr40% b) Ce70%Zr30% c) Ce80%Zr20% d) Ce90%Zr10%

É possível observar, para todas as amostras, uma perda de massa acentuada em temperatura abaixo da 150°C, possivelmente resultado da eliminação dos elementos mais voláteis da mistura, água e álcool. Das quatro amostras, apenas a amostra Ce70%Zr30% não apresentou um ponto claro de fim da perda acentuada de massa. Ainda assim, diante dos resultados das quatro amostras, foi utilizada a temperatura de 600°C para a calcinação (tratamento térmico) ao fim do processo Pechini, para eliminação dos solventes, umidade e matriz polimérica, resultando em pó fino de coloração amarelada.

3.2. DRX e Refinamento de Rietveld

A avaliação do material em pó por DRX foi realizada no equipamento RIGAKU Ultima IV, com 2θ entre 20° e 80°C, Com passo angular de 0,02°C, com 100 passos angulares por minuto. O gráfico do DRX foi comparado com a literatura, e foi possível observar que os picos obtidos são característicos da estrutura cristalina fluorita do óxido de cério. Para todas as amostras foi observada a mesma estrutura, podendo confirmar então que o procedimento de dopagem ocorreu na própria estrutura do óxido de cério, através da substituição dos cátions de cério pelos cátions dos diferentes dopantes (Gd, Sm, Zr e Y), não havendo formação de qualquer outra estrutura (WANG,2014).

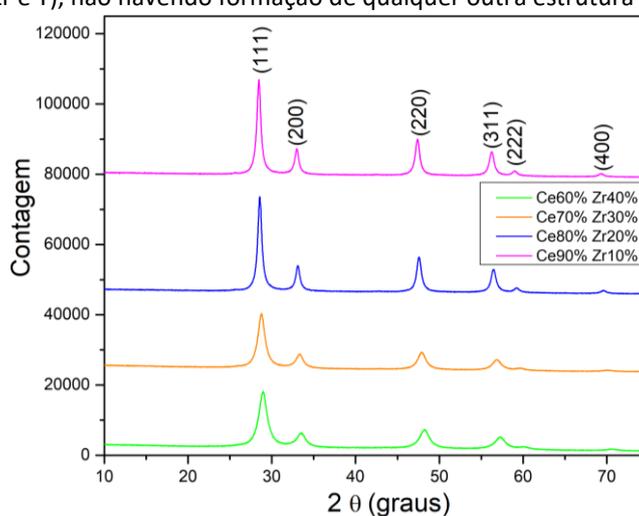


Figura 3: Resultados da Difração de Raio X

Os próprios dados do DRX foram utilizados para obtenção da densidade teórica do material. O resultado do Refinamento de Rietveld, onde o gráfico obtido através da interação do software é apresentado na Figura 4, foi comparado com o resultado quanto a densidade dos corpos de prova obtido através da densidade de Arquimedes. Amostras das quatro composições preparadas, sendo que cada composição possuía duas amostras, cada uma sinterizada em uma rampa de sinterização diferente, foram avaliadas. Com a densidade teórica, obtida pelo refinamento de Rietveld, e a densidade aparente, obtida através da técnica de Arquimedes, a razão entre as duas é igual à densidade relativa das amostras, apresentado na Tabela 1:

Tabela 1: Densidade Relativa

	Amostras	Parâmetro de rede	Densidade Relativa
1500 °C	Ce90%Zr10%	5,42	83,4%
	Ce60%Zr40%	5,34	85,3%
1650 °C	Ce90%Zr10%	5,42	89,6%
	Ce60%Zr40%	5,34	84,2%

A Tabela 1 apresenta apenas os resultados das composições que apresentam maior e menor quantidade de óxido de cério. Para a amostra com mais cério (Ce90%Zr10%), o aumento da temperatura de sinterização resultou em um material mais denso. Já para a amostra com menor porcentagem de cério (Ce60%Zr40%), o aumento da temperatura de sinterização proporcionou uma pequena diminuição na densidade relativa.

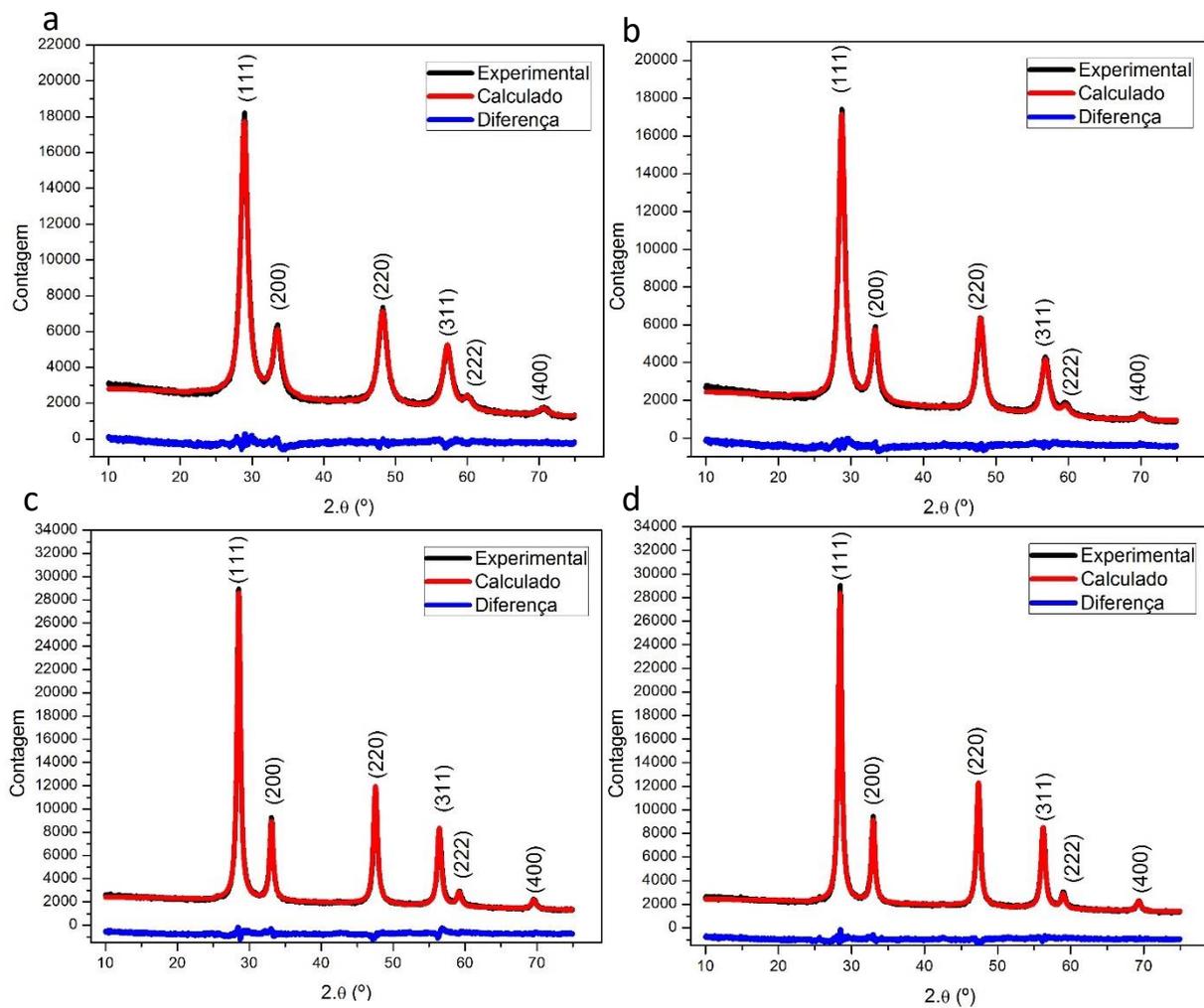


Figura 4: Refinamento de Rietveld a) Ce60%Zr40% b) Ce70%Zr30% c) Ce80%Zr20% d) Ce90%Zr10%

3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As imagens de microscopia foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura de emissão Schottky JSM-7001F, da fabricante JEOL. As amostras foram previamente preparadas com recobrimento em ouro. A Figura 5 apresenta o resultado do MEV da superfície das amostras Ce60%Zr40% , na primeira coluna, e Ce90%Zr10% na segunda coluna. Na primeira linha, são as amostras de cada uma destas composições sinterizadas na rampa de sinterização com temperatura máxima de 1500°C, enquanto a segunda linha apresenta as mesmas composições, quando sinterizadas na rampa de sinterização com temperatura máxima de 1650°C.

Entre as amostras sinterizadas a 1500°C, o aumento da concentração de cério apresentou uma ligeira melhora na definição dos grãos da superfície das amostras. Já entre as amostras sinterizadas a 1650°C, houve um crescimento de grão significativo, principalmente observado na amostra Ce60%Zr40%, sendo esse efeito reduzido com o aumento da concentração de cério. Este aumento fica bem claro principalmente quando comparado com o resultado da mesma composição, quando sinterizada a 1500°C. De maneira geral, o aumento na temperatura de sinterização proporcionou uma superfície mais regular, com menos flocos e aparentemente menos poros.

A avaliação do tamanho de grão das 4 amostras em destaque apresentadas na Figura 5 foi feita seguindo as normas ASTM, e seu resultado é apresentado na Tabela 2, indicando o aumento para ambos os casos, do tamanho de grão quando houve o aumento na temperatura de sinterização.

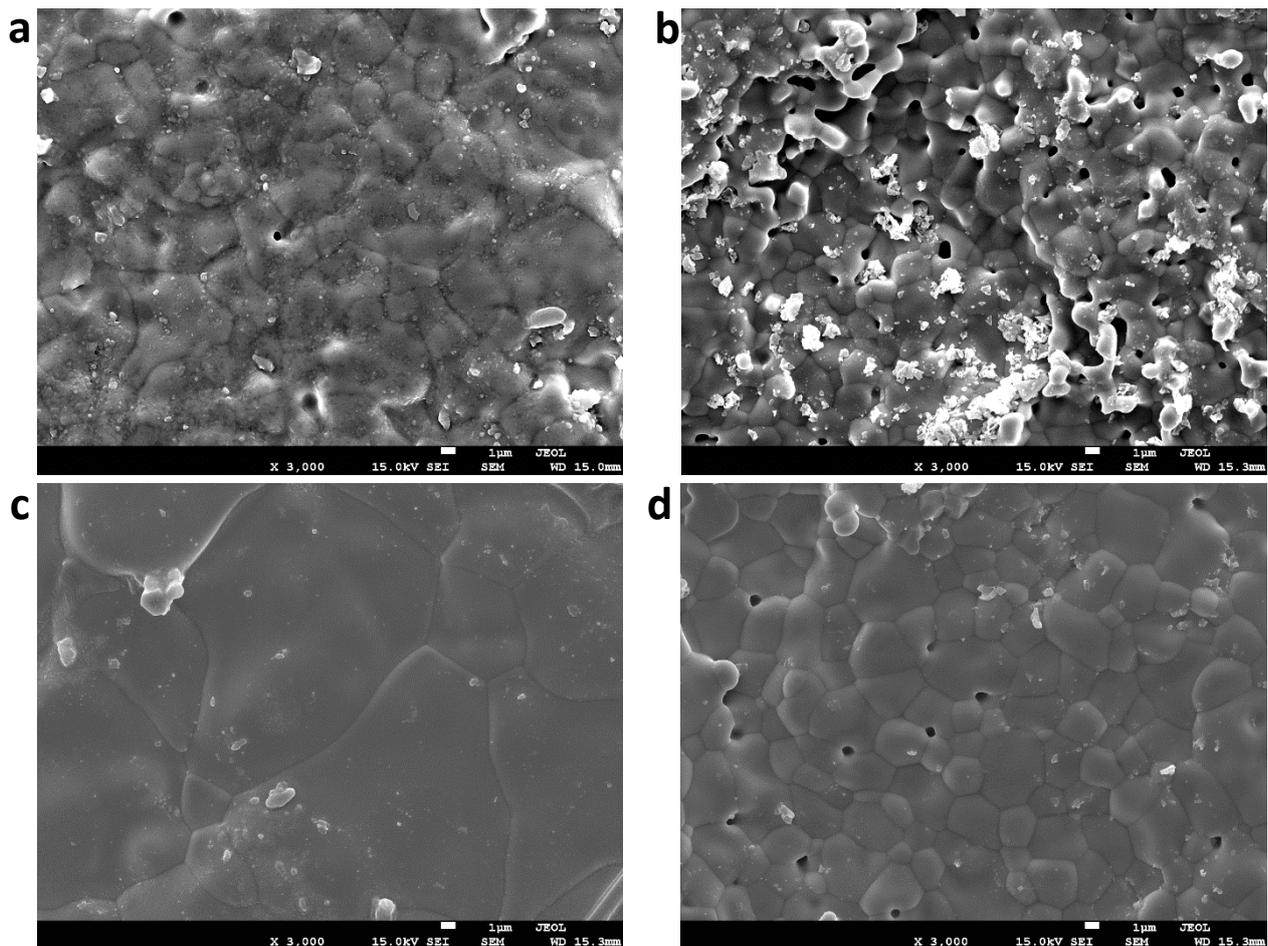


Figura 5: MEV da superfície das amostras: Sinterizadas a 1500°C a) Ce60%Zr40% b) Ce90%Zr10%; Sinterizadas a 1650°C c) Ce60%Zr40% d) Ce90%Zr10%

Tabela 2: Avaliação do tamanho de grão segundo ASTM

Amostra		G (ASTM)	Área média do grão (μm^2)	Diâmetro médio do grão (μm)
Ce60% Zr40%	1500°C	12,02	31,05	5,56
	1650°C	8,73	356,00	17,54
Ce90% Zr10%	1500°C	13,89	8,63	2,91
	1650°C	12,38	24,43	4,91

Apesar de possuir os grãos bem maiores, e aparentar alta densificação pela a estrutura superficial em comparação a todas as outras amostras, a amostras Ce60%Zr40% sinterizada a 1650°C não apresentou tal densificação diferenciada. Apesar de aparentar alta densificação na superfície, a Figura 6 possibilita observar que a parte interna da amostra ainda possui poros, esses de característica fechada, sem formar conexões e pouco contato com a superfície. Estes poros internos devem ser os responsáveis pela densificação abaixo do esperado para as amostras, onde buscam-se alcançar uma densificação de ao menos 90%. Ainda assim, não é possível afirmar que a adição de zircônia favorece ou não a densificação, uma vez que os resultados diferentes de densificação, estrutura superficial e tamanho de grãos apresentam resultados variados quanto ao efeito da adição da zircônia.

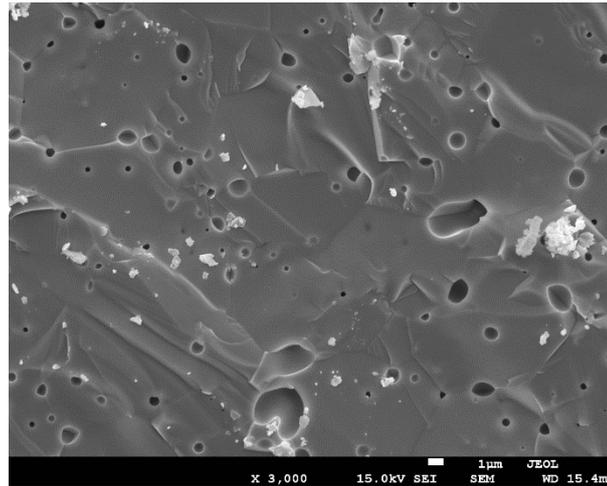


Figura 6: Superfície de fratura

3.4. Espectroscopia de Impedância

3.4.1. Impedância

A resposta de eletrólitos à avaliação de Espectroscopia de Impedância resulta em um gráfico que apresenta a resistividade da amostra em forma de semicírculos. De maneira geral, assim como apresentado nesta pesquisa, a resposta de um eletrólito resulta em dois semicírculos, seguido de uma reta ou terceiro semicírculo. A variação da frequência se dá da maior frequência para a menor, do lado esquerdo para o direito. Assim, primeiro semicírculo, na região de alta frequência, representa a resistividade do grão, o segundo, representa a resistividade do contorno do grão, e por fim, a reta, ou semicírculo que aparecer por último representa a resistividade entre amostra e eletrodo durante a avaliação. Esta última não é contabilizada para a resistividade total da amostra, por representar uma condição de avaliação, e não característica da amostra avaliada.

A Figura 7 apresenta o resultado da Espectroscopia de Impedância. Na primeira linha, as amostras sinterizadas com temperatura máxima de 1500°C, e na segunda linha as amostras sinterizadas a 1650°C, onde a amostra Ce80%Zr20% não pode ser avaliada, pois se rompeu durante o procedimento de sinterização. Entre as medições realizadas, a Figura 7 apresenta o resultado na temperatura de 310°C a esquerda, e a 385°C a direita.

Para ambos os diferentes procedimentos de sinterização, é possível observar que a resistividade da amostra diminui consideravelmente com o aumento da temperatura. Todas as amostras sinterizadas a temperatura máxima de 1500° apresentaram características semelhantes, tendo uma resistividade maior do grão, com uma resistividade do contorno de grão um pouco menor. Já entre as amostras sinterizadas a temperatura máxima de 1650°C, a amostra Ce60%Zr40% apresentou uma característica diferenciada, ao apresentar uma resistividade de contorno de grão tão grande quanto a resistividade do grão. A Figura 5 mostrou que a estrutura desta amostra apresentou características diferentes das demais, e isso resultou em uma resistividade maior do contorno de grão.

Também independente do procedimento de sinterização, ficou claro que, quanto maior a concentração de óxido de zircônio, maior a resistividade do material. Para todos os casos, em ambas as temperaturas apresentadas na Figura 7, as amostras de Ce60%Zr40% possuem resistividade total, que é a soma da resistividade do grão e do contorno de grão, bem maior do que todas as outras amostras. A Figura 8 apresenta de maneira clara o tamanho dessa diferença entre composições. Na mesma ideia, a amostra com menos zircônia, Ce90%Zr10%, apresentou a menor resistividade total, independente da temperatura avaliada (310°C ou 385°C) e da temperatura máxima de sinterização (1500°C ou 1650°C).

Comparando os procedimentos de sinterização, em geral, as amostras sinterizadas com temperatura máxima de 1650°C apresentaram uma menor resistividade (a exceção é a amostra Ce60%Zr40% analisada anteriormente). Assim, a partir dos gráficos de Espectroscopia de Impedância, é possível observar que o aumento da temperatura de sinterização, ou o aumento da concentração de cério, proporcionam amostras com menor resistividade.

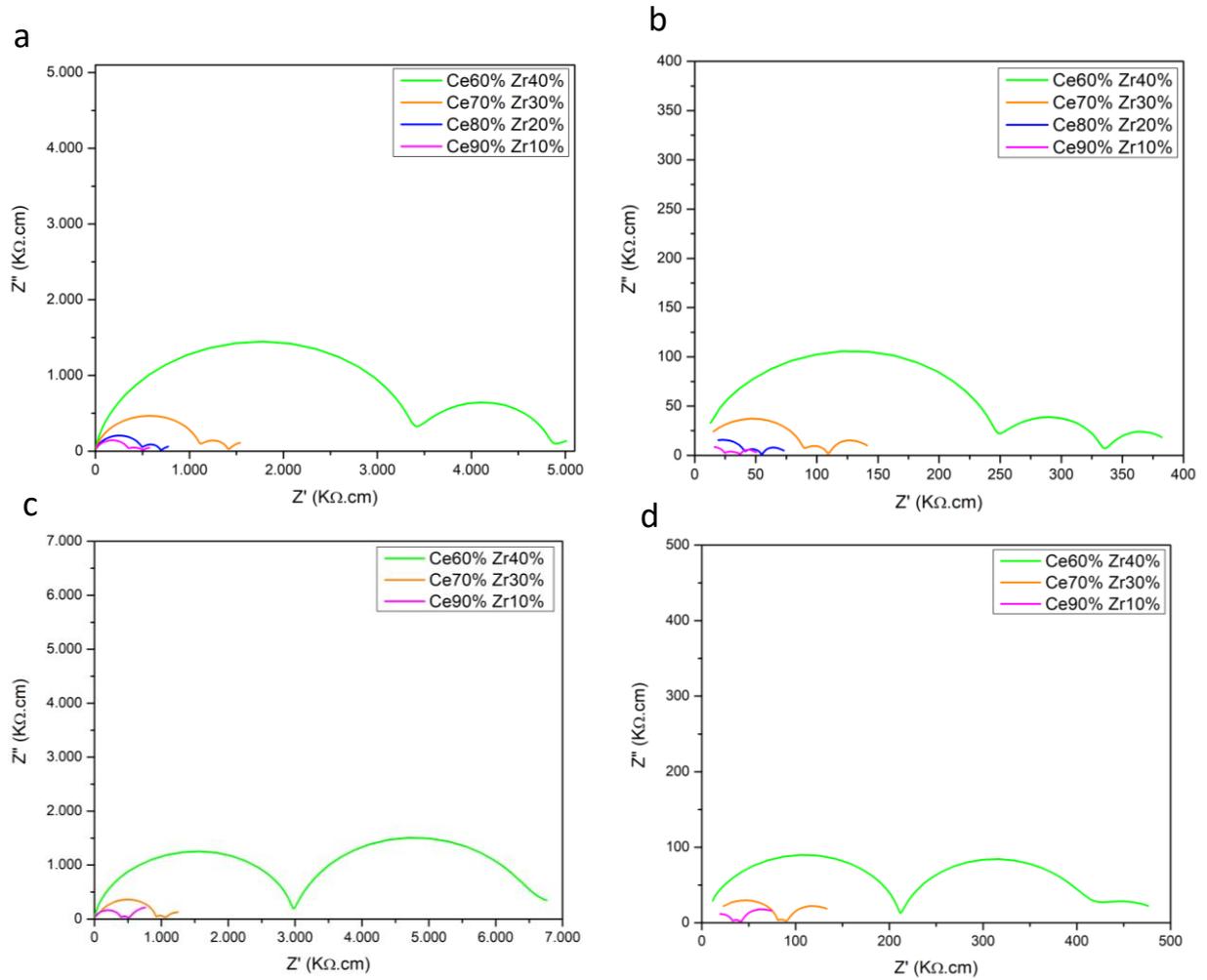


Figura 7: Espectroscopia de impedância: Amostras sinterizadas a 1500°C avaliadas em a) 310°C b) 385°C; Amostras sinterizadas a 1650°C avaliadas em c) 310°C d) 385°C

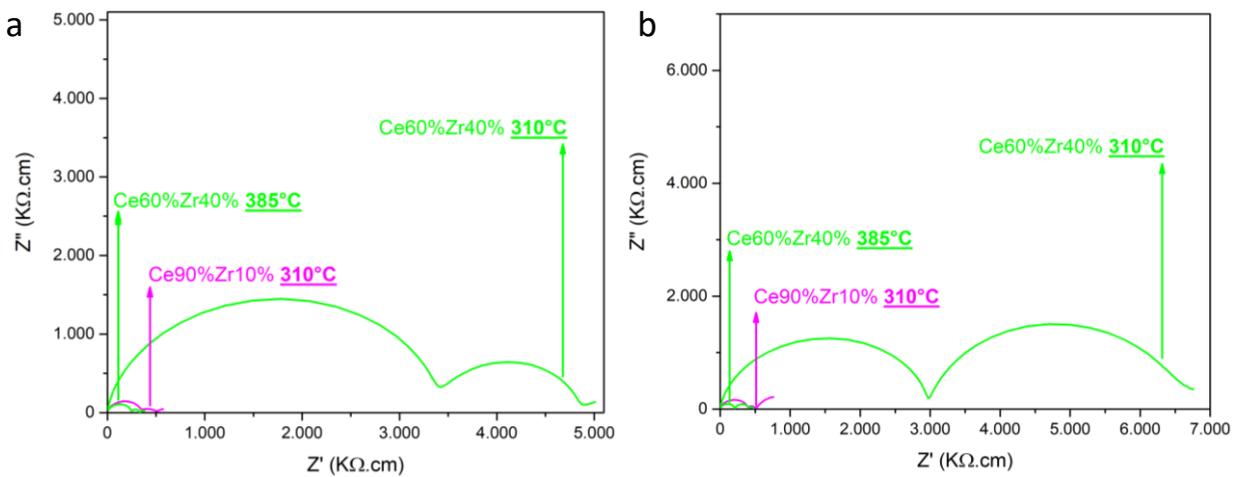


Figura 8: Comparativo de Impedâncias com temperatura máxima de sinterização a a) 1500°C b) 1650°C

A Figura 8 mostra a diferença entre a resistividade da amostra Ce60%Zr40% quando avaliada em 310°C e 385°C, onde na temperatura maior possui uma resistividade bem menor. Ainda assim, é possível observar o efeito da diferença da composição e o tamanho dessa influência na resistividade da amostra. Quanto maior a temperatura,

menor a resistividade, para todos os casos, para todas as composições e para todos os procedimentos de sinterização. Entretanto, o fator composição aparece com destaque na comparação, quando a amostra Ce90%Zr10% consegue, em uma temperatura baixa, o resultado obtido por Ce60%Zr40% a uma temperatura mais alta.

3.4.2. Condutividade

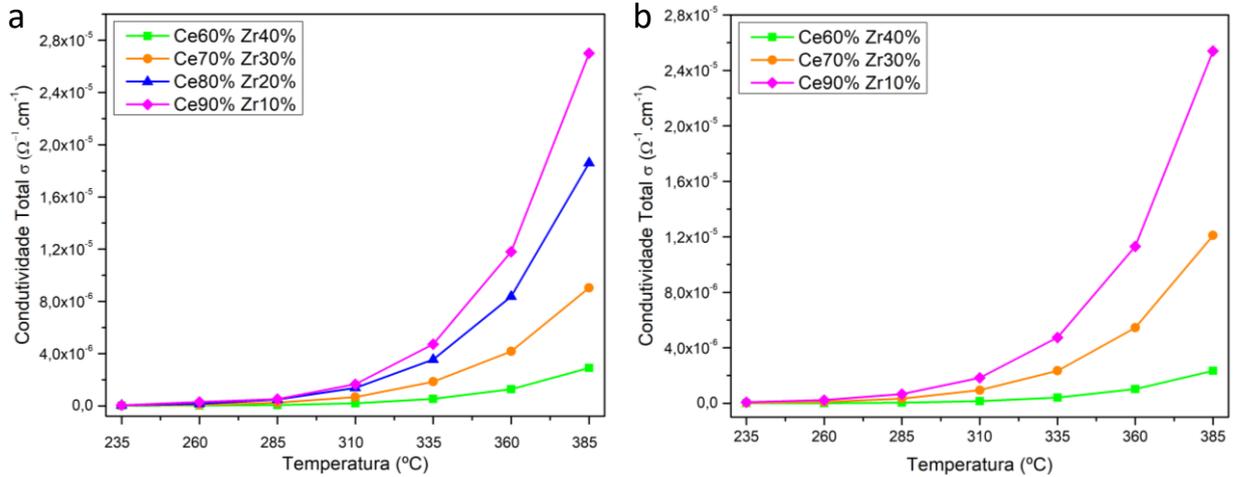


Figura 9: Condutividade das amostras com temperatura máxima de sinterização a) 1500°C b) 1650°C

Inversamente proporcional à impedância, as condutividades das amostras são apresentadas na Figura 9. As observações obtidas da Figura 7 se confirmam na forma de maior condutância para amostras com maior composição de céria. É ainda possível verifica o aumento da condutividade das amostras em relação ao aumento da temperatura. Esta característica dos eletrólitos de SOFC se dá pelo aumento das vacâncias na estrutura fluorita ocasionado pelo aumento da temperatura, e assim, aumentando sua condutividade dos íons de oxigênio.

3.4.3. Gráfico de Arrhenius e Energia de Ativação

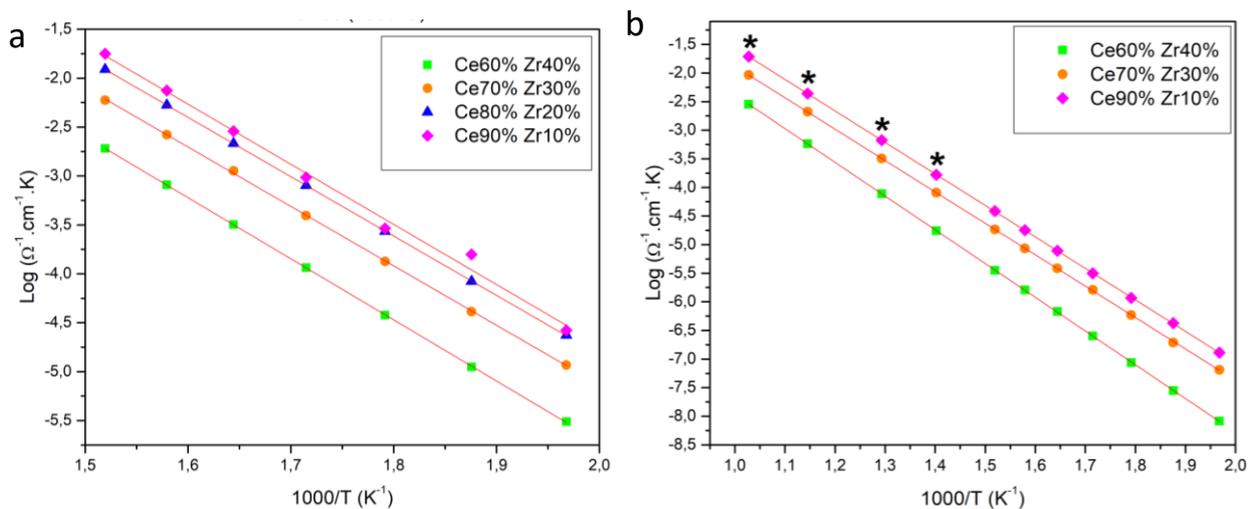


Figura 10: Gráfico de Arrhenius para as amostras sinterizadas a) 1500°C b) 1650°C com valores extrapolados

A Figura 10 representação do gráfico de Arrhenius, obtido através dos valores dos gráficos de condutividade, através da Equação (1). Com ela, foi possível obter os coeficientes angulares de cada uma das amostras, e assim suas respectivas energias de ativação, apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Energia de Ativação

Amostras	Coefficiente angular (a)	Ea (eV)
1500 °C	Ce60Zr40%	-6,24609
	Ce70%Zr30%	-6,07376
	Ce80%Zr20%	-6,06616
	Ce90%Zr10%	-6,14509
1650 °C	Ce60%Zr40%	-5,90531
	Ce70%Zr30%	-5,49703
	Ce90%Zr10%	-5,51127

Dentre as diferentes sinterizações, todas as amostras sinterizadas a temperatura máxima de 1650°C apresentaram melhor resultado, com uma menor energia de ativação. Entre as composições, de maneira geral, as amostras com maior concentração de zircônia apresentaram pior resultado, apresentando uma energia de ativação maior.

Com o uso do gráfico de Arrhenius, através da extrapolação de dados, foi obtido o resultado da condutividade das amostras em temperaturas maiores do que aquelas utilizadas na espectroscopia de impedância, com o intuito de comparar junto a outras literaturas os resultados apresentados na Tabela 4. Apenas as amostras que foram sinterizadas com temperatura máxima de 1650°C foram avaliadas, por terem apresentado os melhores resultados.

Tabela 4: Valores extrapolados de condutividade

Amostras	Condutividade ($\times 10^{-2}$ S.cm ⁻¹)	
	600°C*	700°C*
1650 °C	Ce60%Zr40%	0,0381
	Ce70%Zr30%	0,138
	Ce90%Zr10%	0,381

Em sua pesquisa entre método de síntese através do método de precipitação controlada e Pechini, Cajas(2017), obteve condutividade de 0,01722 S.cm⁻¹ em 700°C para sua amostra de Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} sinterizada pela técnica de precipitação controlada, próximo ao melhor valor observado na Tabela 4, para a amostra Ce90%Zr10%. Entretanto, a mesma amostra de Cajas apresentou resultado de 0,03576 S.cm⁻¹ quando preparada por Pechini. Já Stojmenovic(2015), avaliando a composição de Ce_{0,8}Sm_{0,08}Gd_{0,12}O_{2-d} através da síntese também por dois métodos, o primeiro por síntese de nitrato de glicerina modificado, e também por reação de auto propagação a temperatura ambiente, obteve os resultados de 0,0192 S.cm⁻¹ e 0,0214 S.cm⁻¹ respectivamente, também a 700°C.

4. Conclusão

O DRX confirmou a estrutura fluorita sem formação de outra estrutura cristalina, confirmando a proposta de realizar a dopagem da estrutura fluorita do cério com cátions de Gd, Sm, Zr e Y através do método Pechini.

As técnicas de Arquimedes e refinamento de Rietveld possibilitaram a avaliação da densidade relativa, que ficou em aproximadamente 86,3%. De maneira geral o aumento da temperatura máxima de sinterização favoreceu a densificação, e contribuiu para o aumento do tamanho dos grãos na superfície das amostras.

A impedância das amostras com maior concentração de céria se mostrou menor do que aquelas com elevada concentração de zircônia. Também a maior temperatura de sinterização favoreceu a diminuição da resistividade.

O efeito da adição de zircônia ficou bem claro quando afetou negativamente a condutividade. Através do gráfico de Arrhenius, foram obtidas as energias de ativação, que variaram entre 1,239 e 1,094 eV. Sendo que todas as amostras que passaram por procedimento de sinterização com maior temperatura, 1650°C, apresentaram energia de ativação menor que todas as amostras sinterizadas com temperatura máxima de sinterização em 1500°C.

Com a extrapolação dos dados através do gráfico de Arrhenius, foi possível definir que a melhor amostra avaliada apresentaria uma condutividade de 0,0188 S.cm⁻¹ a uma temperatura de 700°C. Comparando o resultado com a literatura, foi possível observar que o resultado obtido foi próximo, a de alguns autores. O gráfico de condutividade deixa claro que a adição de zircônia diminuiu a condutividade dos eletrólitos de céria.

Referências

1. AHN, K. et al. Enhanced Thermal Stability of SOFC Anodes Made with CeO₂-ZrO₂ Solutions; Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Pennsylvania; USA; 2005.
2. SAMMES, N; DU, Y; Intermediate-Temperature SOFC Electrolytes, Connecticut Global Fuel Cell Center, University of Connecticut, USA; 2005
3. LARMINIE, James; Fuel cell system explained/James Larminie, Andrew Dicks. – 2nd ed. P. cm. Wiley Editorial; England; 2003.
4. MORI, T.; et al. Design of nanostructured ceria-based solid electrolytes for development of IT-SOFC; ICMAT; 2007.
5. STEELE, Brian CH; HEINZEL, Angelika. Materials for fuel-cell technologies. Nature, v. 414, n. 6861, p. 345-352, 2001.
6. CAJAS DAZA, Paola Cristina. Síntese e análise microestrutural de eletrólitos sólidos baseados em céria com composição Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9} (x=0,00; 0,01; 0,03 e 0,05) para aplicações em células a combustível. 2017. xxi, 119 f., il. Tese (Doutorado em Ciências Mecânicas)—Universidade de Brasília, Brasília, 2017.
7. FUENTES, Rodolfo O.; BAKER, Richard T. Synthesis of nanocrystalline CeO₂- ZrO₂ solid solutions by a citrate complexation route: a thermochemical and structural study. The Journal of Physical Chemistry C, v. 113, n. 3, p. 914-924, 2008.
8. PECHINI, M; Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same form a capacitor.; USA Pat # 3330697; 1967.
9. LESSING, P.A.; Mixed-cation oxide poder via polymeric Precursors. Ceramic Bulletin 68,1999.
10. KUMAR, Suresh; MESSING, Gary L. Synthesis of barium titanate by a basic pH Pechini process. In: MRS Proceedings. Cambridge University Press, 1992.
11. SURYANARAYANA, C.; Mechanical alloying and milling; Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, USA, 2001.
12. ASTM E112-13, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013
13. MAZALI, Italo Odone. Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes. Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES)-Instituto de Química da Unicamp, 2010.
14. RODRIGUES, Carolina Hathenher; DE LOS SANTOS GUERRA, José. Implementação da técnica de Espectroscopia de Impedâncias para estudo de propriedades físicas em Materiais Ferroelétricos. Horizonte Científico, v. 9, n. 2, 2015.
15. BARSOUKOV, Evgenij; MACDONALD, J. Ross (Ed.). Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. John Wiley & Sons, 2005.
16. IRVINE, John TS; SINCLAIR, Derek C.; WEST, Anthony R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. Advanced Materials, v. 2, n. 3, p. 132-138, 1990.
17. CHINAGLIA, D. L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 30, n. 4, p. 4504-1, 2008.
18. NOBRE, Marcos A. de Lima; LANFREDI, Sylvania. Electrical characterization by impedance spectroscopy of Zn₇Sb₂O₁₂ ceramic. Mat. Res., São Carlos , v. 6, n. 2, p. 151-156, June 2003. Disponível em:<<https://goo.gl/4DTSMY>>. Acesso em: 15 Nov.2016 2016.
19. SUBBARAO, E. (Ed.). Solid electrolytes and their applications. Springer Science & Business Media, 2012.
20. WANG, Ruigang; Morphology-Controllable Synthesis and Characterization of Low-Temperature Active Rare-Earth Oxide Nanocatalysts, 59th Annual Report on Research 2014, Youngstown State University, 2014.

21. STOJMENOVIC, M. Zunic J. Gulicovski, D. Bajuk-Bogdanovic, I. Holclajtner-Antunovic, V. Dodevski, S. Mentus
Structural, morphological, and electrical properties of doped ceria as a solid electrolyte for
intermediate-temperature solid oxide fuel cells, J Mater Sci (2015) 50:3781–3794